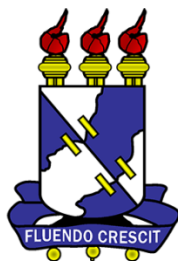


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização do $BaAl_2O_4$ puro e dopado com Ce e Mn via Sol-Gel modificado com PVA

Por

SIMONE SANTOS MELO

São Cristóvão
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"
São Cristóvão - SE – Brasil

Síntese e caracterização do $BaAl_2O_4$ puro e dopado com Ce e Mn via Sol-Gel modificado com PVA

SIMONE SANTOS MELO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Fevereiro/2018


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física


**"Síntese e caracterização do BaAl_2O_4 puro e dopado com Ce e Mn
via Sol-Gel modificado com PVA"**

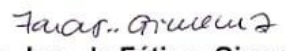
por

Simone Santos Melo

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia vinte de
fevereiro do ano dois mil e dezoito perante a banca examinadora
constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Mário Ernesto Girolardo Valerio
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Rogério Machado
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez
(DQI-UFS)

Dedico este trabalho a meu pai Antônio, a minha mãe Luzineide, aos meus irmãos Leandro e Karine e ao meu noivo Deyvid.

“Mais importante do que ter respostas certas é ter perguntas bem elaboradas que permitem o avanço científico”

Thaís Cristófar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a chance de chegar até aqui e me guiado a tomar decisões corretas quando as oportunidades apareciam.

A meu pai Antônio e minha mãe Luzineide que sempre me incentivaram, mesmo quando as coisas não foram fáceis vocês me apoiaram e fizeram de tudo para que eu chegasse aqui. Aos meus irmãos Leandro e Karine, o meu muito obrigada.

A meu noivo Deyvid, pessoa que me viu chorar inúmeras vezes, que aguentou meus níveis elevados de estresse e que nunca deixou de acreditar que eu conseguiria, todo este suporte foi muito importante para que este sonho se tornasse realidade. A minha sogra Deivierica, meu sogro Robson e minha cunhada Maria.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mário Ernesto G. Valerio, por ter confiado e acreditado em mim, pela orientação competente, paciência e amizade. Ao grupo de pesquisa LPCM-Nupeg-DFI pelo apoio prestado durante esta jornada em especial a Giordano.

A Adriano, meu co-orientador, meu muitíssimo obrigada. Sua ajuda e cuidado com minha pesquisa foi de extrema importância.

Aos meus amigos que o mestrado me deu, que sempre estavam presentes, na verdade, éramos apenas um, um mesmo sofrimento, um mesmo choro, uma mesma alegria em cada vitória. Vocês foram bastante importantes.

A minha amiguinha Greice, que sempre estava lá, que não hesitou em momento algum em me ajudar em qualquer disciplina, ela foi uma das pessoas que mais acreditou em mim. Muito obrigada, você é muito importante. A Lucas e a Jailsson, pessoas maravilhosas e de um coração enorme.

As minhas lindas que o LPCM me aproximou, dando muito apoio e até mesmo fazendo com que eu me divertisse e esquecesse um pouco das preocupações, meu muito obrigada a Clau, Jéssica e a minha galega Tati.

Aos professores do NPGFI por todo o conhecimento que me foi transmitido.

A Universidade Federal de Sergipe em especial a Capes, Departamento de Física e LNLS pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que não foram mencionados, mas que contribuíram de alguma forma.

RESUMO

Materiais que apresentam propriedades ópticas vêm sendo bastante estudados devido a sua ampla aplicabilidade, dentre eles estão a família dos aluminatos de Cálcio, Estrôncio e/ou Bário. Alguns desses materiais quando dopados com certos íons, principalmente os terras raras, são capazes de converter radiação ionizante em emissão no visível. Um material que pode apresentar tal fenômeno é o aluminato de Bário quando dopado com Cério e/ou Manganês, material esse, objeto de estudo no presente trabalho.

O método de síntese se deu pela rota sol-gel via PVA, por apresentar algumas vantagens como a simplicidade metodológica, uma boa homogeneidade, controle em etapas do processo, etc. Na primeira parte deste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais do aluminato de Bário não dopado (BaAl_2O_4) variando o pH de 1 ao 4 e a temperatura de síntese de 600°C à 1100°C por 5h, definindo assim a melhor condição de pH, temperatura e tempo de síntese para a produção das amostras dopadas (Ce, Mn, Ce e Mn). As caracterizações estruturais das amostras foram realizadas através de técnicas de Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (DTA/TG), mostrando os eventos térmicos que ocorriam durante a variação de temperatura, difração de raios X (DRX), permitindo encontrar as fases presentes no material e o refinamento Rietveld possibilitando analisar a quantidade em porcentagem de cada fase em uma determinada amostra. Os resultados indicaram que as melhores condições de síntese, nas quais foi obtida a fase cristalina única, foram com temperatura de patamar de calcinação em 1100°C por 5h na amostra produzida com pH de partida igual a 2.

Para a última parte do trabalho foi realizado um estudo das propriedades ópticas dos materiais dopados através das medidas de Espectroscopia de Absorção de raios X na região próxima da borda de absorção (XANES), a fim de descobrir a valência dos íons dopantes ($\text{Ce}^{3+,4+}$ e $\text{Mn}^{2+,3+}$), e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) visando o estudo dos mecanismos de conversão de energia que dão origem ao processo de cintilação nestes materiais. Os resultados indicaram que o espectro de emissão quando excitado com raios X sempre apresenta a luminescência característica dos íons dopantes. Já em relação ao espectro de excitação, os diferentes canais de emissão apresentam comportamentos diferentes a depender da região de excitação, se na borda de absorção do Ba ou se na borda de absorção dos dopantes. Estes resultados foram interpretados em termos dos mecanismos de geração, armadilhamento, recombinação e excitação dos centros luminescentes do material.

ABSTRACT

Materials showing optical properties has been widely studied due to their wide applicability. Among them, the family formed by the calcium, strontium and barium aluminates have been studied due to the fact that some of these materials, when doped with certain ions, especially rare earth ones, are able to convert ionizing radiation to visible light. A material that can present such phenomenon is barium aluminate when doped with Cerium and/or Manganese, one of the materials that are object of study in the present work.

The synthesis procedure was based on the PVA-assisted sol-gel route that shows some advantages, like methodologically simple, good homogeneity, process control phases, etc. In the first part of this work, the structural properties of barium aluminate on stoichiometry 1:2:4 (BaAl_2O_4) were studied upon varying the pH of the starting reactants from 1 to 4 and the synthesis temperature from 600°C to 1100°C during 5h. Samples doped with Ce or Mn and Ce and Mn were produced as well. The structural characterization of the samples was performed using Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry (DTA/TG) techniques, showing the thermal events that occurred during the temperature variation, X-ray diffraction (XRD), allowing to find the phases present in the material and the Rietveld refinement, that was used to analyze the percentage amount of each phase in a given sample. The combined results indicated that the best condition to obtain single phase BaAlO_4 is with a calcination plateau at 1100°C for 5h using the pH of the starting materials equal to 2.

In the final part of this work, a study of the optical properties of the doped materials was carried out through the X-ray absorption Near Edge Structure (XANES), from where the valence of doping ions ($\text{Ce}^{3+, 4+}$ and $\text{Mn}^{2+, 3+}$) were analyzed, and X-Ray Excitation Optical Luminescence (XEOL) measurements in order to investigate the conversion processes that lead to the scintillation properties of these materials. The results of the emission spectra of the samples, when excited with X-rays, presented the typical emission related to the electronic transitions of the dopant ions. The excitation spectra revealed that each one of the luminescence channels behaved differently when the excitation energy spans the energy range of the absorption edge of the matrix Ba ions or the absorption edges of the dopants. A mechanism based on the electron – hole pairs formation due to the absorption of X-rays, electron and/or hole trapping, charge recombination and energy transfer to the luminescence centres was presented.

Sumário

RESUMO	1
ABSTRACT	2
Sumário	3
Capítulo 1. Considerações iniciais.....	9
1.1 Introdução	10
1.2 Objetivos.....	11
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	12
2.1 Aluminato de Bário	13
2.2 Sol-Gel.....	15
2.3 Os dopantes: Ce e Mn.....	16
2.3.1 Terras raras.....	17
2.3.2 Metais de transição -3d	18
2.4 Luminescência	19
2.5 Cintiladores	21
Capítulo 3. Materiais e Métodos.....	24
3.1 Síntese.....	25
3.1.1 Produção dos Pós.....	25
3.1.2 Preparação dos Pós-Cerâmicos.....	27
3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.3 Difratometria de Raios-X (DRX).....	31
3.3.1 Refinamento Rietveld	33
3.4 Absorção de raios X	34
3.5 Luminescência óptica estimulada por raios X	37
3.6 Análise dos espectros de emissão XEOL	38
Capítulo 4. Resultados e Discussão	39

4.1	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)	40
4.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	42
4.2.1	Refinamento Rietveld	48
4.3	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e Espectro de luminescência óptica excitado por raios X (XEOL)	52
Capítulo 5. Conclusões		73
Referências		76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da Estrutura Paraelétrica P63 22 (imagem 1 e 2) (Perrotta, A.J.; Smith, 1968) e Ferroelétrica P63 (imagem 3 e 4) (Huang, S.-Y., Von Der Muehl, R., & Ravez, 1994) do $BaAl_2O_4$.	14
Figura 2: Fluxograma da produção das amostras puras.	28
Figura 3: Fluxograma da preparação das amostras dopadas e co-dopadas.	29
Figura 4: Curva genérica ilustrando a visualização de eventos térmicos e exotérmicos nas medidas de DTA, adaptado de (Ionashiro, 2004).	31
Figura 5: Representação esquemática da Difração de raios X em um cristal, segundo a lei de Bragg.	32
Figura 6: Ilustração da estrutura de um laboratório síncrotron, adaptado de http://www.gotscience.org/wp-content/uploads/2015/11/NMR2.png.	35
Figura 7: Ilustração esquemática de uma medida XAS, definindo o XANES e o EXAFS adaptado de (Eba, 2013).	36
Figura 8: DTA/TG do Xerogel precursor pela rota sol-gel modificada por PVA.	41
Figura 9: DTA/DTG do xerogel precursor na região de interesse, entre 550 e 1200°C.	41
Figura 10: DRX das amostras tratadas à 600°C por 5h, variando o pH de 1,0 a 4,0.	42
Figura 11: DRX das amostras tratadas à 700°C por 5h, variando o pH de 1,0 a 4,0. O símbolo “*” corresponde ao nitrato de bário.	43
Figura 12: DRX das amostras tratadas a 800°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.	44
Figura 13: DRX das amostras tratadas a 900°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.	44
Figura 14: DRX das amostras tratadas a 1000°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.	45
Figura 15: DRX da variação de tempo de síntese para amostras de pH 2,0.	45
Figura 16: DRX da variação de tempo de síntese para amostras de pH 4,0.	46
Figura 17: DRX das amostras tratadas a 1100°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.	46
Figura 18: DRX das amostras tratadas a 1100°C/2h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.	47
Figura 19: DRX das amostras dopadas, calcinadas a 1100°C/5h.	47

Figura 20: Refinamentos das amostras a 1000°C por 5h em a) temos o pH 1,0 b) pH 2,0 c) pH 3,0 e d) pH 4,0.....	50
Figura 21:Refinamentos das amostras a 1100°C por 5h em a) temos o pH 1,0 b) pH 2,0 c) pH 3,0 e d) pH 4,0.....	52
Figura 22 Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	54
Figura 23: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	56
Figura 24: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	57
Figura 25: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	59
Figura 26: Em a) medida de XANES, b) Derivada da absorção relativa ao 0,98Ba0,02MnAl₂O₄, c) Energia da borda de absorção como função da valência para o 0,98Ba0,02MnAl₂O₄ e padrões do Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, d)Espectro de emissão XEOL, em e) temos o XEOL e f) o XEOL em 3D.....	60
Figura 27: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	63
Figura 28: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	64
Figura 29: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	65
Figura 30: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	66
Figura 31: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	67
Figura 32: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	68
Figura 33: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	69
Figura 34: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.	70

Figura 35: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.....	71
Figura 36: Comparação entre as emissões XEOL das diferentes amostras.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Tabela com os reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares e teor de pureza.....	25
Tabela 3-2 Descreve a massa m utilizada para a produção de cada amostra.....	26
Tabela 4-1: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 1,0 a 1000°C por 5h.....	48
Tabela 4-2: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 2,0 a 1000°C por 5h.....	48
Tabela 4-3: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 3,0 a 1000°C por 5h.....	48
Tabela 4-4: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 4,0 a 1000°C por 5h.....	49
Tabela 4-5: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 1,0 a 1100°C por 5h.....	50
Tabela 4-6: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 2,0 a 1100°C por 5h.....	51
Tabela 4-7: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 3,0 a 1100°C por 5h.....	51
Tabela 4-8: Fatores de confiança em um refinamento χ^2, R_{Bragg}, R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 4,0 a 1100°C por 5h.....	51

Capítulo 1. Considerações iniciais

1.1 Introdução

Nas últimas décadas têm aumentado os estudos em torno da família dos aluminatos, este fato está relacionado ao grande potencial de aplicação tecnológica desses materiais (Aizawa *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2001).

Materiais que possuem propriedades luminescentes e conseguem converter radiação ionizante, em emissões no ultravioleta, visível ou infravermelho são chamados de cintiladores (Knoll, 2010). A demanda por materiais cintiladores pode ser associada ao crescimento dos estudos das ciências e tecnologia relacionadas ao uso de raios X e raios γ (Cebim *et al.*, 2011). Com o aumento da demanda, faz-se necessário o aperfeiçoamento de determinada tecnologia, como por exemplo, melhorar a resistência física e química do cintilador, melhoria da eficiência de conversão e diminuição dos custos de produção, entre outras.

O aluminato de bário quando dopado com alguns íons terras-raras pode apresentar interessantes propriedades luminescentes pois a emissão luminescente pode ser obtida excitando em uma ampla faixa de energias que compreende desde a região espectral do visível até raios X duros. Neste fenômeno, elétrons são excitados por determinado tipo de radiação e, a depender da energia do fóton incidente, vários mecanismos podem ocorrer produzindo como consequência centros luminescentes presentes no material no estado excitado. Na etapa final do processo de desexcitação é que ocorre a emissão de luz quando estes centros luminescentes retornam à posição de menor energia do sistema, emitindo fótons com energias características de cada tipo de centro e que corresponde à diferença energética entre os diferentes níveis excitados e o estado fundamental (Bleicher e Sasaki, 2000).

As propriedades de luminescência persistente do $SrAl_2O_4$ dopado com terra rara já foram bastante estudadas, porém para o caso do $BaAl_2O_4$ não. Materiais com luminescência persistente tem aplicações interessantes em sinalização de emergência, marcadores e objetos de arte e decoração, entre outras.

Os aluminatos podem ser produzidos por diversas rotas, no entanto, neste trabalho foi utilizado a rota sol-gel modificada por PVA. Foi feito a variação de pH para estudar como essa variação tem influência na formação da fase cristalina juntamente com a variação de temperatura. As eventuais modificações estruturais foram investigadas por medidas de difração de raios X de pó (DRX) junto com refinamento Rietveld. Também foram produzidas amostras dopadas com íons de *Ce*, *Mn* ou *Ce* e *Mn*, variando as concentrações visando verificar como a concentração de dopantes podem influenciar na luminescência. Para investigação das propriedades dos defeitos gerados pelos dopantes, foram utilizadas as técnicas de absorção de

raios X que são estrutura fina de absorção de raios X próximo a borda (XANES, X-ray absorption near edge fine structure), e emissão luminescente excitada por raios X (XEOL, X-ray excited optical luminescence).

1.2 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é produzir o BaAl_2O_4 dopado com Ce e Mn, variando a concentração de dopantes e a partir de então, encontrar a melhor condição para a produção desse cintilador.

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos:

- Produzir a fase única do aluminato de bário na estequiometria 1:2:4 utilizando a rota Sol-Gel modificada por PVA;
- Investigar se a variação do pH do SOL precursor influencia na formação da fase desejada;
- Variar a concentração dos dopantes para analisar como isso influencia na luminescência;
- Co-dopar as amostras para analisar os efeitos que podem causar a luminescência.

Para cumprir estes objetivos, foram definidas as seguintes metas:

- Utilizar a técnica de difração de raios X no estudo das propriedades estruturais do BaAl_2O_4 para diferentes valores de pH;
- Fazer uso do refinamento Rietveld para quantificar as fases cristalinas;
- Encontrar a melhor condição de síntese para dar início a dopagem e co-dopagem;
- Explorar as amostras com técnicas XANES e XEOL para um melhor entendimento da luminescência juntamente ao espectro 3D.

E por fim, responder a seguinte pergunta: Qual das amostras produzidas é melhor para um cintilador?

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1 Aluminato de Bário

Até o final da década de 90, os sulfetos de zinco, dopados com cobre e cobalto, eram considerados os principais materiais fosforescentes, entretanto, estes apresentavam algumas propriedades indesejáveis, como baixa estabilidade química e baixo tempo de luminescência (Chang *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2014; Ryu e Bartwal, 2013).

Murayama em 1995 (Yoshihiko Murayama, Nobuyoshi Takeuchi, 1995) foi um dos responsáveis por incentivar novas pesquisas na área quando publicou um trabalho relatando a superioridade do $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}, B^{3+}$ em relação ao $ZnS: Cu^+, Co^{2+}$. A partir de então, novos compostos com características mais satisfatórias como melhor eficiência luminescente e maior estabilidade química foram encontrados, e entre eles está o $BaAl_2O_4: TR^{3+, 2+}$ (Matsui, Arima e Kanno, 2013; Rezende, Marcos.V.dos S.; Montes, Paulo J.R.; Valerio, 2012).

Nos últimos anos, materiais inorgânicos fosforescentes ativados com íons terras raras têm atraído muita atenção graças as suas potenciais aplicações. Um grupo importante de materiais estudados são os aluminatos de metais alcalinos por causa da sua estabilidade química e fotoestabilidade. Os aluminatos também são bons hospedeiros para íons terras raras trivalentes por causa da semelhança de raio iônico entre o metal alcalino, principalmente Ca, Sr e Ba, e os íons de terras raras (Wiglusz e Grzyb, 2013).

O aluminato de bário, na estequiometria 1:2:4 se apresenta na forma hexagonal (Roh *et al.*, 2012; Stefani *et al.*, 2009). O $BaAl_2O_4$ pode ter duas diferentes estruturas cristalinas, com transição de fase reversível em 123°C, sendo que, em altas temperaturas a fase paraelétrica tem predominância e à temperatura ambiente a estrutura ferroelétrica é majoritariamente observada. Esse aluminato apresenta dois sítios de bário não equivalentes, ambos coordenados por nove oxigênios. Os dois sítios têm diferentes distâncias das ligações $Ba-O$, sendo 2,86 Å para um sítio e 2,87 Å para o outro (Rezende, 2009; Stefani *et al.*, 2009). Na **Figura 1** temos a representação das estruturas do aluminato de bário na forma hexagonal ferroelétrica e paraelétrica.

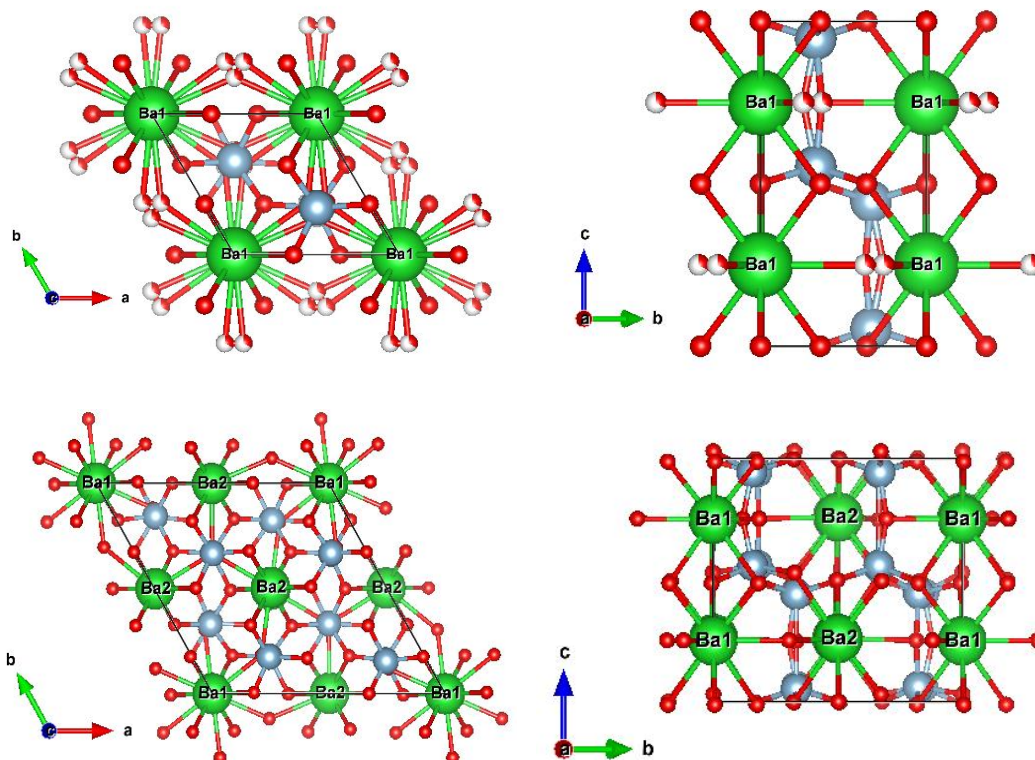


Figura 1: Representação da Estrutura Paraelétrica $P63\ 22$ (imagem 1 e 2) (Perrotta, A.J.; Smith, 1968) e Ferroelétrica $P63$ (imagem 3 e 4) (Huang, S.-Y., Von Der Muehll, R., & Ravez, 1994) do $BaAl_2O_4$.

Os aluminatos têm diversas aplicações práticas, principalmente em aparelhos para produção de luz artificial como, por exemplo, em iluminação moderna, displays e em dispositivos para comunicações ópticas, tais como lâmpadas fluorescentes e painéis de plasma (Wiglusz e Grzyb, 2013).

Materiais luminescentes inorgânicos têm se destacado por apresentar vantagens tais como estabilidade química e maior brilho quando dopados com íons terras raras divalentes e trivalentes, podendo apresentar a propriedade de fosforescência de longa duração (LI *et al.*, 2010; Roh *et al.*, 2012), que atualmente passou a ser chamada de luminescência persistente, para diferenciar mecanismos fosforescentes devido a transições proibidas pelas regras de transição espectroscópicas dos fenômenos envolvendo armadilhamento de portadores.

2.2 Sol-Gel

Os aluminatos são comumente sintetizados utilizando alguns métodos tradicionais como a síntese do estado sólido, sol gel convencional e síntese por combustão (“Definition of a nanomaterial”, 2016; Jesus, De *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2014; Wako, Dejene e Swart, 2014).

Mas, estes métodos têm como desvantagem a utilização de altas temperaturas para formação do material, a formação de pós aglomerados, impossibilidade de controle em etapas do processo, utilização de reagentes que podem ser nocivos ao ambiente e ter alto custo (Moreira *et al.*, 2011).

Em 1846, o processo sol-gel foi citado pela primeira vez, quando Ebelmen produziu sílica gel através da reação de ésteres com a umidade do ar. Atualmente a técnica é utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos e consiste na reação de hidrólise e polimerização de precursores, geralmente, alcóxidos em meio aquoso ou orgânico, usualmente álcool (Bayal e Jeevanandam, 2012).

Esta rota vem sendo utilizada como alternativa para produção de óxidos devido à simplicidade metodológica, possibilidade de obtenção de materiais finais com alta pureza, baixas temperaturas requeridas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química deste processo, que atribui ao óxido final uma composição homogênea. Isto é decisivo para o desenvolvimento de soluções de precursores adequadas para a formação de um gel homogêneo (Brinker, C. J., & Scherer, 1990; “Definition of a nanomaterial”, 2016; Segal, 1989).

Este método se mostra eficiente mas, na forma convencional, possui suas desvantagens, como por exemplo, períodos elevados de reação, alta toxicidade das soluções, sensibilidade ao calor, grande redução do volume associado à gelatinização e secagem (Wako, Dejene e Swart, 2014)(Jesus, De *et al.*, 2010). Uma alternativa a isso é a utilização de meios aquosos como água de coco, gelatina e PVA.

O processo de produção pode ser dividido em duas etapas: hidrólise e complexação. Na primeira, os sais metálicos se dissolvem no solvente, formando um sol homogêneo. Na segunda, tem-se o processo assistido por macromoléculas em que as moléculas do solvente complexam os íons hidrolisados, oriundos dos sais inorgânicos (Jesus, De *et al.*, 2010). A partir daí o gel formado é submetido a uma temperatura de aproximadamente 100°C para que a água existente evapore.

Uma série de fatores influencia na formação dos óxidos, entre estes fatores estão a temperatura e o pH do SOL. Neste método pode-se utilizar dois principais caminhos, o coloidal

ou o polimérico, sendo que este último envolve a hidrólise e a policondensação dos precursores e o primeiro se baseia na dispersão de partículas em um meio aquoso, utilizando sais de metal (Rodrigues *et al.*, 2014). O sucesso nessa substituição deve-se principalmente ao fato desses solventes possuírem em suas composições agentes quelantes, que são responsáveis por ancorar os íons metálicos liberados na solução, depois da hidrólise sofrida pelos reagentes, quando entram em contato com os solventes (MACÊDO, 1998; Teixeira, 2014; Teixeira, Montes e Valerio, 2014).

O processo sol gel pelo caminho coloidal inicia-se com a preparação do sol, que é uma dispersão de partículas coloidais em um fluido. A fase seguinte (conhecida como gel) é caracterizada pela formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas do sol, formando uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. A partir de então, é feita a remoção do solvente, processo no qual, o líquido remanescente evapora e é removido por difusão do vapor para a superfície (Rodrigues *et al.*, 2014).

Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de reações de polimerização, sendo que nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeias poliméricas. Nos aluminatos produzidos pelo método sol gel, geralmente utilizam-se dopantes com intuito de criar defeitos que serão os centros luminescentes. Os elementos mais usados são os íons terras raras, por possuírem características bem peculiares e conhecidas (Predoana, L., & Zaharescu, 2011; Rodrigues *et al.*, 2014; Roh *et al.*, 2012).

2.3 Os dopantes: Ce e Mn

Quando um sólido cristalino é dopado por impurezas tais como os metais de transição, estes induzem distorções na rede e a estrutura dos níveis eletrônicos do cristal é perturbada, afetando as características ópticas tanto da matriz, quanto do íon inserido (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Fox, 2003).

As propriedades ópticas de um íon livre são caracterizadas por fortes linhas de absorção e emissão, que tem comprimentos de onda determinados por níveis eletrônicos discretos. Quando este íon é utilizado para dopar um sólido cristalino, ele sofre influência daquela rede nas propriedades ópticas. Se essa influência for fraca, teremos a absorção e emissão discretas, no entanto, sofrendo pequenos deslocamentos em suas frequências de transição. Porém, se a interação for forte, teremos frequências de transição muito diferentes

daquelas de íons isolados e os espectros de emissão e absorção sofrem alargamentos (Fox, 2003; Teixeira, 2014).

Metais com a camada de valência parcialmente preenchidas, ou opticamente ativas como a camada $4f$ dos lantanídeos, que fazem parte do grupo de terras raras sofrem menos influência do ambiente que se encontram, graças à blindagem da camada $4f$ pelo orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Enquanto os metais de transição $3d$ e até mesmo os lantanídeos com transições $f-d$, são altamente influenciáveis pelo campo cristalino local. Tanto os terras raras, quanto os metais de transição externa são frequentemente utilizados para modificar as características ópticas de um sólido cristalino (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Fox, 2003; Tamatani, 2007; Teixeira, 2014).

2.3.1 Terras raras

Os elementos terras raras, como definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compõem-se de um conjunto de 17 elementos químicos, no qual se incluem os lantanídeos - elementos de números atômicos de 57 a 71 (*La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu*) - o escândio (*Sc*) e o ítrio (*Y*) (Abrão e Engel, 1994; Ribeiro Montes, 2009).

Eles possuem amplas possibilidades de aplicações na indústria, como por exemplo, em metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. São também utilizados na tecnologia de polimento e coloração (Blasse, G., Grabmaier, 1994; CULLITY, 1956).

Um sólido cristalino ao ser dopado com metais de transição ou íons terras raras podem exibir níveis metaestáveis na banda proibida do material, devido a perturbações que estes íons causam na rede o efeito da rede cristalina nos níveis de energia do íon dopante, influenciando nas características ópticas tanto da matriz quanto do íon inserido (Ryu e Bartwal, 2013).

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subcamada $4f$ de sua configuração eletrônica, apresentando uma estrutura eletrônica semelhante nas camadas $5d$ e $6s$. Por conta da distribuição eletrônica, alguns deles podem induzir semelhantes propriedades químicas tais como, estados excitados de longa duração, emissão com menor energia que a absorção, bandas estreitas de absorção e emissão.

Os lantanídeos apresentam a seguinte configuração eletrônica típica para os elementos neutros: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ (para $0 \leq n \leq 14$). Na valência $3+$ os elétrons das camadas $6s$ são perdidos, junto com um elétron da camada $5d$ ou $4f$. Sendo assim, aqueles que têm transições intraconfiguracionais, são pouco afetados pelo campo cristalino da matriz, pois as

ligações químicas ocorrem nos orbitais 5d e 6s (Blasse, G., Grabmaier, 1994) e os íons na valência 3+ apresentam os orbitais 5s e 5p totalmente preenchidos.

Nesta consideração as propriedades dos íons terras raras são semelhantes entre si e fatores eletrostáticos e o arranjo espacial desses íons são mais importantes na determinação da estabilidade e da estrutura de compostos de terras raras, que as interações entre os orbitais do metal e do ligante (Wybourne, 1965). Alguns poucos terras raras formam íons divalentes, como por exemplo, o samário (*Sm*), o európio (*Eu*) e o itérbio (*Yb*) (Dieke, 1968; Teixeira, 2014).

Para alguns íons terras raras são obtidas largas bandas de emissão. Exemplos dessa característica são Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$). Nestes casos, a emissão é devido a transições ópticas $5d-4f$. Como os elétrons da camada d participam de ligações químicas, os espectros de emissão consistem de bandas largas (Ronda, Jüstel e Nikol, 1998). A falta de elétrons da camada 4f em alguns íons lantanídeos é responsável pela presença de um grande número de níveis de energia, possibilitando bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta. O íon Eu^{3+} absorve radiação em faixas definidas (transições f-f), que são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas que diz que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade e que tenham mesmo valor de spin. Assim, quando a simetria do íon é removida por um campo externo antissimétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições f-f passam a ser permitidas (Rezende *et al.*, 2012).

2.3.2 Metais de transição -3d

Os metais de transição externa são caracterizados pelo preenchimento parcial da camada d . Por exemplo, os elementos do bloco 3d da tabela periódica, que são compreendidos desde o *Sc* até o *Zn* e têm configuração eletrônica $[Ar] 3d^n, 4s^2$ (com $0 < n < 10$), à exceção do *Cr* e *Cu*, cujas configurações são $[Ar] 3d^5, 4s^1$ e $[Ar] 3d^{10}, 4s^1$, respectivamente. Nos íons destes metais, as transições eletrônicas entre os estados inicial e final, $d-d$, são proibidas pela regra de Laporte, mas são parcialmente permitidas pela superposição dos orbitais eletrônicos devidos a forte interação com o campo cristalino de uma matriz em que o íon possa ser inserido (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Dragoman, D., Dragoman, 2002; Tamatani, 2007; Teixeira, 2014).

Os níveis eletrônicos originários da configuração 3d são calculados através do diagrama de Tanabe-Sugano, que considera a interação mútua entre os elétrons desta camada e também com o campo elétrico local produzido pela matriz cristalina. A interação com o campo cristalino influencia fortemente as características ópticas dos metais de transição. Devido a isso, estes são usados em aplicações, por exemplo, como sondas no estudo da simetria e intensidade

do campo cristalino de diversos materiais (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Dragoman, D., Dragoman, 2002; Teixeira, 2014).

O Mn^{2+} possui configuração eletrônica $3d^5$ que pode se dividir basicamente em duas devido ao desdobramento dos níveis de energia, sendo alto *spin* (*high spin*) onde $S = 5/2$ ou baixo *spin* (*low spin*) onde $S = 1/2$, a depender da intensidade do campo cristalino. Na configuração *high spin* seu estado fundamental é ${}^6A_1({}^6S)$ e na configuração *low spin* seu estado fundamental é ${}^6A_{1g}$. Os níveis eletrônicos do Mn^{2+} são influenciados pela simetria do sítio em que se encontra e do campo cristalino local, que pode remover a degenerescência desses níveis (Al-nahary, 2009; Blasse, G., Grabmaier, 1994; Dragoman, D., Dragoman, 2002; Tamatani, 2007; Teixeira, 2014).

A emissão típica do Mn^{2+} consiste de uma larga banda que pode variar sua região espectral do verde até o vermelho (490 – 750nm). Quando o Mn^{2+} ocupa um sítio com simetria tetraedral, seus níveis eletrônicos ficam submetidos a um campo cristalino fraco e sua emissão ocorre na região de menores comprimentos de onda. Se a coordenação do íon for octaédrica, e este submetido a campos cristalinos mais intensos, a emissão acontece entre o laranja e o vermelho. A transição responsável por estas emissões é ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, que não é permitida pela regra de *spin*, e como consequência o tempo de decaimento da luminescência é longo, da ordem de microssegundos (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Dragoman, D., Dragoman, 2002; Tamatani, 2007; Teixeira, 2014).

Devido a características como o tempo de decaimento longo, o Mn^{2+} tem sido utilizado na preparação de fósforos, como $Li_2ZnGeO_4:Mn^{2+}$ (Shang *et al.*, 2012; Shi, Huang e Seo, 2010). Esse tipo de íon também tem sido usado em fontes fotônicas com mecanismos de transferência de energia em sistemas co-dopados, por exemplo, Mn^{2+} e Ce^{3+} (Li *et al.*, 2011; Suriyamurthy e Panigrahi, 2007; Teixeira, 2014; Wang, Jia e Yen, 2003).

2.4 Luminescência

O termo “*luminecenz*” ou luminescência, usado pela primeira vez por Wiedemann em 1888, é o nome dado ao processo espontâneo de emissão de luz, quando elétrons excitados em um material retornam ao estado fundamental, através de processos radiativos. A emissão de luz ocorre na faixa compreendida desde o ultravioleta ao infravermelho no espectro eletromagnético (Fox, 2003; Teixeira, 2014; Yukihiro e McKeever, 2011).

Um sólido cristalino isolante ou semicondutor possui duas importantes bandas de energia, sendo essas a banda de valência e banda de condução. A primeira consiste na última banda de energia totalmente preenchida pelos elétrons em estados ligados na rede e, a banda de condução é a primeira banda de energia com estados disponíveis. A região entre a banda de valência e a banda de condução é conhecida como banda proibida e a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução é conhecida como energia de gap (Ayvacikli, Ege e Can, 2011).

Um material luminescente somente emitirá radiação quando algum tipo excitação estiver presente e o material absorver energia desta fonte de excitação (Yukihara e McKeever, 2011). Os fenômenos de absorção da radiação, que envolvem estados eletrônicos são normalmente seguidos por processos de retorno do sistema ao estado fundamental. O elétron excitado devido à radiação incidente, ao retornar ao seu estado inicial, pode emitir um fóton característico da diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental. Quando este fóton está na faixa de energia entre o ultravioleta e o infravermelho esse fenômeno é chamado genericamente de luminescência. Outra possibilidade é o retorno não radiativo do elétron ao estado fundamental, cuja energia é utilizada para excitar as vibrações na rede hospedeira. É necessário suprimir este último processo para aumentar a eficiência de um material luminescente (Blasse, G., Grabmaier, 1994).

As emissões estão relacionadas a três processos concorrentes entre si, de acordo com as regras espectroscópicas. Um deles, a fluorescência, está relacionado a transições permitidas pela regra de seleção e, por consequência, esse tipo de emissão tem tempos de decaimento relativamente pequenos, da ordem de dezenas de nanossegundos (GAFT, REISFELD e PANCZER, 2005). Já nos outros dois processos, fosforescência e luminescência persistente, a duração entre o final da excitação e a completa extinção da luminescência é maior do que na fluorescência. Na fosforescência a transição acontece entre estados de multiplicidade de spin total diferentes, sendo necessária a mudança de estado de spin total no processo, essas transições são conhecidas como proibidas. A luminescência persistente, as vezes também chamada de *afterglow*, envolve uma etapa na qual a recombinação de portadores que geram a emissão de fótons é retardada devido a presença de armadilhas. A fosforescência pode durar de poucos ms até muitas horas (Rodrigues *et al.*, 2014; Ryu e Bartwal, 2013; Stefani *et al.*, 2009) ou séculos, a depender da profundidade das armadilhas e da temperatura na qual o sistema é mantido.

Os diversos tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de fonte de excitação utilizada, como exemplo: Fotoluminescência (fótons ou UV), Radioluminescência

(radiação ionizante), Catodoluminescência (raios catódicos), Eletroluminescência (corrente elétrica), Quimioluminescência (energia química) e Termoluminescência (estimulação térmica) (ABREU, 2014; Winnischofer H, De Araújo M, Júnior L, 2010).

Quando expostos a altas doses de radiação, com fótons de energia acima do valor da energia de gap, os materiais cintiladores estão sujeitos a danos criados pela radiação incidente. Normalmente esses danos fazem com que o material mude de coloração apresentando uma região mais escura que geralmente atenuam a intensidade da emissão luminescente. Essa redução na luminescência é comumente atribuída à formação de defeitos do tipo centros de cor que modificam a configuração eletrônica do material influenciando no espectro de emissão do mesmo. A presença de centros de armadilhamentos de elétrons/buracos além de diminuir a probabilidade de recombinações, podem gerar bandas de absorção óptica na região de emissão do material. É possível reverter os danos, em alguns casos, com tratamento térmico ou ainda com luz ultravioleta, fornecendo a energia necessária para o desarmadilhamento (McKeever S, 1985).

Outro aspecto importante a ser mencionado é a influência que a rede hospedeira exerce no centro luminescente. Normalmente as propriedades ópticas dependem da rede, pois ela muda diretamente o ambiente eletrônico em volta do centro, tendo assim grande influência na localização dos níveis de energia do íon ativador (Ryu e Bartwal, 2008), como já discutido em sessões precedentes.

2.5 Cintiladores

Materiais que possuem propriedades luminescentes e conseguem converter radiação ionizante, em emissões no ultravioleta, visível ou infravermelho são chamados de cintiladores (Knoll, 2010).

Quando radiação interage com a matéria, esta transfere energia para átomos e moléculas. Essa energia pode ser absorvida e provocar dois principais efeitos. O primeiro é a excitação, na qual elétrons são promovidos a diferentes níveis de energia do material e o segundo efeito é a ionização, que ocorre quando a energia transferida é grande o suficiente para arrancar elétrons de camadas mais internas do átomo ou molécula. (Blasse, G., Grabmaier, 1994).

Em um cristal puro a excitação seguida de retorno ao estado fundamental, gera uma emissão de fótons normalmente associada a éxcitons e defeitos intrínsecos tais como centros F

ou F^{+} , que normalmente acontecem com baixa eficiência de conversão luminescente (Blasse, G., Grabmaier, 1994).

Com objetivo de aumentar a probabilidade de emissão em comprimento de ondas na faixa do espectro que compreende desde o ultravioleta ao infravermelho, dopantes (conhecidas também como íons ativadores ou dopantes) são geralmente adicionadas em pequenas quantidades a cintiladores inorgânicos. Esses íons ativadores criam estados localizados na banda proibida e acabam por modificar a estrutura de bandas do sólido. Como consequência disso, as novas transições eletrônicas dão origem a emissões com comprimento de onda entre o ultravioleta e o infravermelho, que servem como base ao processo de cintilação (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Derenzo *et al.*, 2003). Um contraexemplo é o $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) que é um cintilador comercial intrínseco (que não requer íons dopantes) no qual o espectro de emissão da luz de cintilação está associado a transições dos íons Bi^{3+} .

Um cintilador ideal deve possuir algumas características específicas, porém, é importante salientar que essas devem ser priorizadas de acordo a utilização que se pretende, pois, dificilmente um material exibirá todas as propriedades desejáveis. As principais características que devem ser consideradas para um cintilador são: conversão eficiente da energia, proporcionalidade entre energia absorvida e quantidade de fótons gerados, transparência aos fótons gerados, emissão de curta duração, alta tolerância à radiação de forma que a quantidade de danos de radiação permanentes produzidos seja baixa, e possibilidade de fabricação em diversos formatos e tamanhos de forma a se adequar a diferentes sistemas de detecção (Derenzo *et al.*, 2003).

Atualmente os cintiladores são utilizados como sensores primários e sensores de detecção de radiação, sendo aplicados em dispositivos de inspeção industrial, dosimetria, física de altas energias e diversos dispositivos de imagem em medicina nuclear. (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Cherry, Sorenson e Phelps, 2012).

Materiais cintiladores são classificados de diferentes formas e uma delas é a classificação como orgânicos e inorgânicos. O foco deste trabalho são os cintiladores inorgânicos, que devem apresentar um conjunto de características como, estabilidade química para que possam ser usados em ambientes agressivos sem que se deteriore, resistência mecânica que permita utilização em diversas temperaturas e umidades e maior resistência a possíveis danos causados pela radiação (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Fu, Song e Li, 2014).

A luminescência em um cintilador pode ser intrínseca ou extrínseca ao material. Geralmente utilizam-se dopantes, que são íons ativadores de luminescência ou que geram

defeitos no sólido, para o caso da luminescência extrínseca. Para o caso da luminescência intrínseca, a emissão de luz pode estar relacionada a recombinação entre elétrons e buracos, caracterizada por transições interbandas, transições radiativas entre níveis mais internos do material e a banda de valência, luminescência de éxcitons livres, auto-armadilhados ou armadilhados em defeitos intrínsecos (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Fu, Song e Li, 2014).

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3.1 Síntese

No presente trabalho, foram produzidas amostras do $BaAl_2O_4$ não dopadas, dopadas com Ce^{3+} ou Mn^{2+} e co-dopadas com Mn^{2+} . Estas amostras foram produzidas pela rota Sol-Gel modificada utilizando PVA. Durante a preparação, foram observadas algumas variáveis, entre elas, o valor do pH e a temperatura de síntese.

3.1.1 Produção dos Pós

As amostras foram produzidas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, utilizando-se da rota Sol-gel modificada por PVA.

Para a preparação das amostras de $BaAl_2O_4$ foi produzida uma solução com volume de 0,03L e uma concentração de 0,3mol/L.

O ligante utilizado foi o álcool polivinílico (PVA) da marca Proquímicos com especificações de viscosidade (4% em água, 20°C variando entre 4-6 mPas), voláteis máximo de 5%, cinzas máximo de 0,5% e pH variando entre 4,5-7,0. O PVA possui os benefícios de ser excelente ligante, ser facilmente eliminado com a temperatura, produzir SOL com boa homogeneidade, não ser tóxico e ser de fácil produção.

Para produzir a solução de PVA, adicionamos 50g de Álcool Polivinílico a 500mL de água destilada, e então colocamos no agitador magnético, agitando a 180 rpm e aquecendo a 80°C até adquirir uma aparência homogênea e transparente, esta quantidade foi suficiente para toda a produção deste trabalho.

Foram utilizadas bases e ácidos para a variação do pH do SOL de partida, que originalmente fica em pH 2,0. Para aumentar o pH utilizamos o hidróxido de amônio e para diminuir era necessário o ácido nítrico. A tabela abaixo mostra os reagentes utilizados na produção.

Tabela 3-1 - Tabela com os reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares e teor de pureza.

Reagente	Peso Molecular	Pureza nominal
Ba(NO₃)₂	261,34g/mol	99,39%
Al(NO₃)₃9H₂O	375,13g/mol	98,00%
Ce(NO₃)₃	434,22g/mol	99,99%
Mn(NO₃)₂4H₂O	251,01g/mol	98,50%

Tabela 3-2 Descreve a massa *m* utilizada para a produção de cada amostra

<i>BaAl₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34	1,00	2,6134g
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13	2,00	7,5026g

<i>Ba_{0,98}Ce_{0,02}Al₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34g/mol	0,98	2,5611g
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13g/mol	2,00	7,5026g
<i>Ce(NO₃)₃</i>	0,01	434,22g/mol	0,02	0,0868g

<i>Ba_{0,975}Ce_{0,02}Mn_{0,005}Al₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34g/mol	0,975	2,5481g
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13g/mol	2,000	7,5026g
<i>Ce(NO₃)₃</i>	0,01	434,22g/mol	0,020	0,0868g
<i>Mn(NO₃)₂4H₂O</i>	0,01	251,01g/mol	0,005	0,0125g

<i>Ba_{0,97}Ce_{0,02}Mn_{0,01}Al₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34g/mol	0,97	2,5350g
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13g/mol	2,00	7,5026g
<i>Ce(NO₃)₃</i>	0,01	434,22g/mol	0,02	0,0868g
<i>Mn(NO₃)₂4H₂O</i>	0,01	251,01g/mol	0,01	0,0251g

<i>Ba_{0,96}Ce_{0,02}Mn_{0,02}Al₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34g/mol	0,96	2,5089
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13g/mol	2,00	7,5026g
<i>Ce(NO₃)₃</i>	0,01	434,22g/mol	0,02	0,0868g
<i>Mn(NO₃)₂4H₂O</i>	0,01	251,01g/mol	0,02	0,0502g

<i>Ba_{0,98}Mn_{0,02}Al₂O₄</i>				
Composto	<i>n</i>	<i>M</i> (g/mol)	<i>C</i> (mol/L)	<i>m</i> (g) para 0,045 L
<i>Ba(NO₃)₂</i>	0,01	261,34g/mol	0,98	2,5611g
<i>Al(NO₃)₃9H₂O</i>	0,01	375,13g/mol	2,00	7,5026g
<i>Mn(NO₃)₂4H₂O</i>	0,01	251,01g/mol	0,02	0,0502g

3.1.2 Preparação dos Pós-Cerâmicos

Amostras Não-dopadas

Depois dos cálculos de estequiometria, pesamos todos os reagentes. O sal de Bário foi colocado em um béquer com 20mL de água destilada e o nitrato de alumínio com 10mL de água destilada. Nesta etapa utilizamos o agitador magnético com as funções agitar e aquecer ligadas para ajudar na homogeneização da solução. Depois de dissolvido em água destilada, foi adicionado à solução de nitrato de alumínio na solução de nitrato de bário e aguardamos 10 minutos para homogeneizar a solução. Então foi adicionado à solução de PVA 15 mL e um tempo de espera de 30 minutos foi definido, agitando sempre a 350 rpm e a 80°C até que esta mistura ficasse homogênea. O valor do pH da mistura foi medido encontrando o valor 2,0. A partir deste ponto, diferentes lotes de misturas foram preparados variando o pH de 1,0-4,0 utilizando com solução de controle do pH as soluções de ácido nítrico ou nitrato de amônio.

A partir de então, as misturas foram deixadas em agitação e aquecidas por 8h até formar os géis, que eram detectados quando a mistura começava a apresentar viscosidade. Em seguida, os géis foram aquecidos a 100°C por 24h até formar os diferentes xerogéis. Os xerogéis foram levados ao forno a 100°C por uma hora para completar a secagem, já que o xerogel deste material absorve muita umidade. Depois desses procedimentos, levamos ao forno para fazer o tratamento térmico. Na **Figura 2** temos o fluxograma da produção das amostras puras, explicando o passo a passo de como foi realizada a produção.

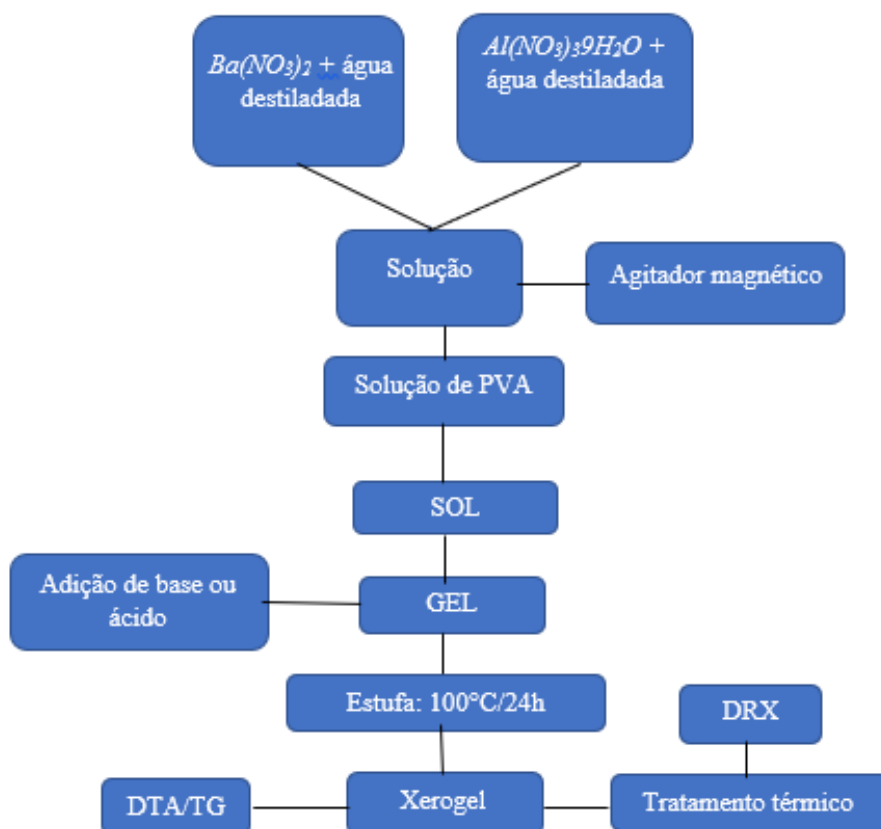


Figura 2: Fluxograma da produção das amostras puras.

Amostras Dopadas

Os dopantes utilizados foram Cério e Manganês. Inicialmente foi decidido as concentrações a serem usadas tanto para dopagem quanto para co-dopagem e, com base em informações da literatura e conhecimento prévio do grupo de pesquisa, decidiu-se que seriam preparadas amostras com concentrações de 2% *Ce*, 2% *Mn*, 2% *Ce* + 0,5% *Mn*, 2% *Ce* + 1% *Mn* e 2% *Ce* + 2% *Mn*. Em seguida, foi feito o cálculo da estequiometria para cada amostra e os reagentes foram pesados.

Cada reagente foi dissolvido em água destilada. Para o nitrato de bário foi utilizado 16mL de água destilada, para o nitrato de alumínio foi utilizado 10mL, para as amostras que são dopadas com apenas um dos íons, os dopantes foram dissolvidos em 4mL de água destilada. Já para as amostras que são co-dopados, os sais dos dopantes foram dissolvidos em 2mL de água destilada separadamente.

Depois de dissolvido, a solução com o íon dopante é adicionada à solução de nitrato de bário. Esperamos por 10min no agitador magnético com as funções aquecer e agitar ligadas, nas mesmas condições que foram utilizados para as amostras puras, e então adicionamos a solução do nitrato de manganês. Esperamos por mais 10min e adicionamos a solução de nitrato de alumínio. Deixamos agitando por mais 10min e adicionamos a solução de PVA e depois de 30min agitando a 350rpm e aquecendo a 80°C foi averiguado que o pH era 2,0 e a partir desse momento, é feito da mesma maneira que as amostras não-dopadas, que é a formação do gel e em seguida o xerogel. Depois são feitos o tratamento térmico e a caracterização óptica e estrutural. Na **Figura 3** podemos observar o fluxograma da produção das amostras dopadas, onde a diferença entre a amostra dopada e co-dopada está exatamente no íon de manganês adicionado juntamente ao íon de cério.

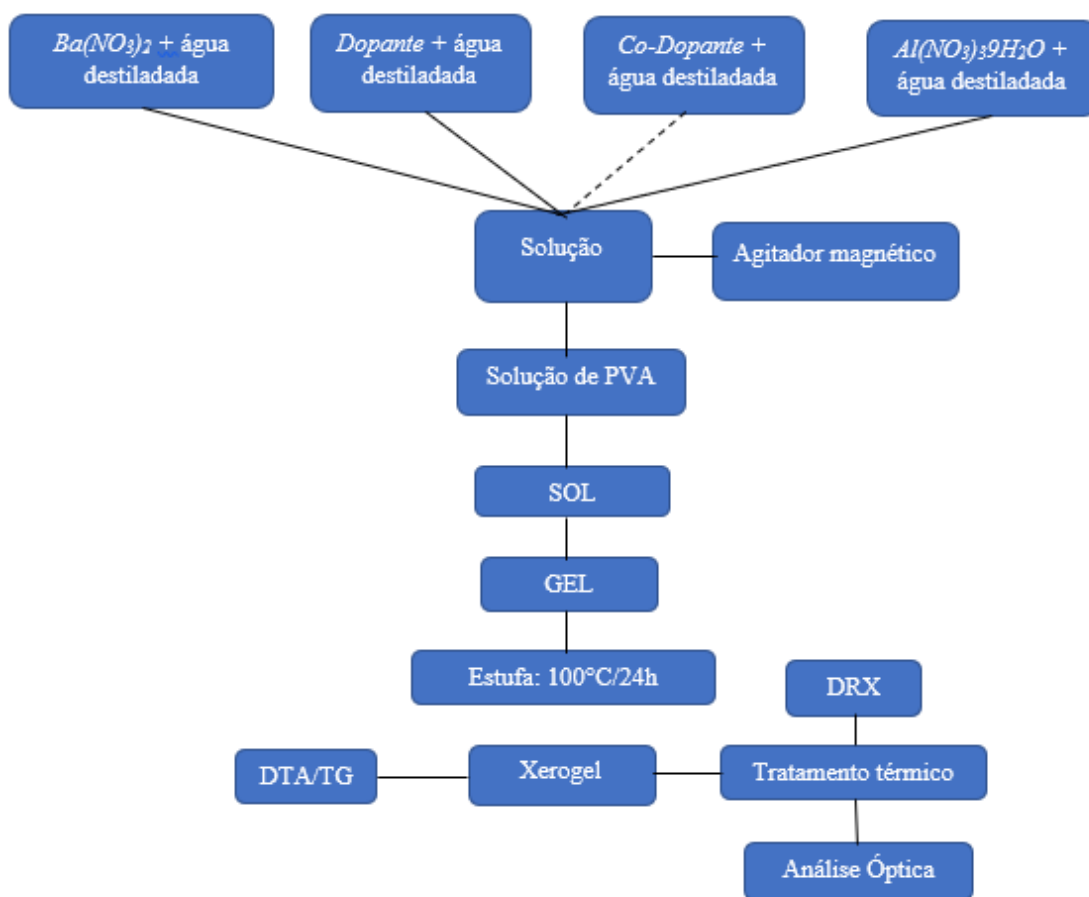


Figura 3: Fluxograma da preparação das amostras dopadas e co-dopadas.

3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

No final do Século XIX começaram a serem desenvolvidos os métodos termoanalíticos, que permitiriam o monitoramento de propriedades físicas e/ou químicas de determinadas substâncias ou de seus produtos de reação. Isso pode ser realizado utilizando-se de técnicas de análise térmica em função do tempo ou temperatura submetendo a amostra a uma atmosfera específica e um programa térmico controlado. Existe uma variedade de métodos que diferem nos programas de temperaturas e propriedade que se quer monitorar (Derenzo *et al.*, 2003). Neste trabalho foram utilizadas a análise térmica diferencial e resultados de análise termogravimétrica de um projeto anterior do grupo também envolvendo aluminato de bário (Melo, 2016).

A técnica de Termogravimetria (TG) consiste em monitorar a variação da massa da amostra a partir da variação da temperatura, essa técnica dá informações sobre qualquer processo térmico que produz variação de massa na amostra, tais como evaporação, decomposição das substâncias, reações com a atmosfera, dentre outras.

Já a Análise térmica diferencia (DTA), monitora a diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência, fornecendo informações da ocorrência de reações do tipo exotérmicas e/ou endotérmicas durante essa variação de temperatura. No caso de ocorrer reações exotérmicas um pico surgirá na curva, caso seja endotérmica um vale irá aparecer e se houver mudança na capacidade calorífica vê-se um deslocamento na linha de base (**Figura 4**). Com a junção das duas técnicas DTA/TG é possível fazer um estudo detalhado dos processos térmicos que ocorrem durante a calcinação, como, por exemplo, desidratação, combustão, oxidação e cristalização (Ozawa, 2000).

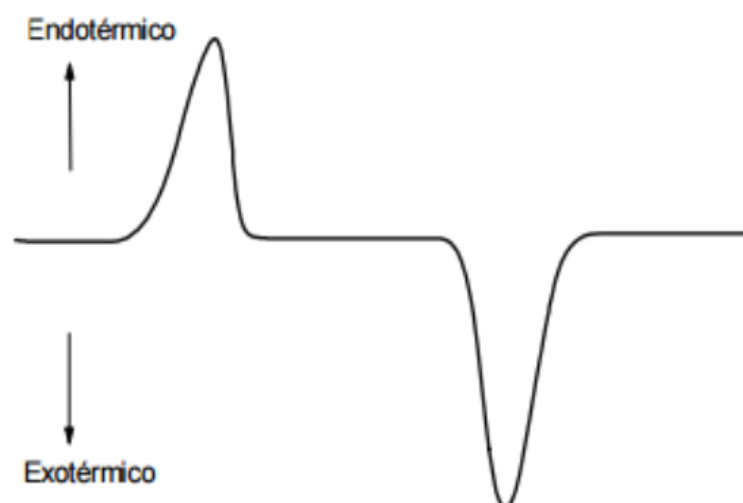


Figura 4: Curva genérica ilustrando a visualização de eventos térmicos e exotérmicos nas medidas de DTA, adaptado de (Ionashiro, 2004).

No presente trabalho as medidas de DTA/TG foram realizadas usando o xerogel e um equipamento modelo SDT 2960 da TA *instruments*, num intervalo de 25° à 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/mim em uma atmosfera de ar sintético com fluxo de 100ml/min.

3.3 Difratometria de Raios-X (DRX)

Em 1912 Von Laue, utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu que os raios X poderiam ser difratados pelos cristais. Ele se interessou pelo modelo teórico para os cristais que estava sendo desenvolvido pelo estudante de doutorado P. P. Ewald, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. A partir dos experimentos de Röntgen, provando que o comprimento de onda dos raios X era dessa mesma ordem, logo haveria possibilidade de utilizar um cristal para realizar difração de raios X (Graef e McHenry, 2012).

Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos na faixa de angströms. Viajam na velocidade da luz, no vácuo, em linha reta e dependendo do seu comprimento de onda, os fótons tem energia suficiente para atravessar sólidos de diferentes espessuras, a depender da composição química do sólido. Sua descoberta é atribuída à Röntgen. (Acchar, 2006).

Apesar das descobertas feitas por Röntgen, só 17 anos depois W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma relação deduzindo em termos de camadas ou planos de átomos que se comportam como planos reflexivos, nos quais o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, sendo que as emissões são mais intensas quando o caminho entre as reflexões de

planos sucessivos em uma família é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa teoria pode ser descrita por uma expressão simples, que é conhecida como lei de Bragg (Cullity, 1978; Will, 2006).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots(\text{Eq. 2})$$

Onde λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento entre os planos da estrutura cristalina, θ o Ângulo de Bragg, dado pela metade do ângulo entre o feixe incidente e o refletido.

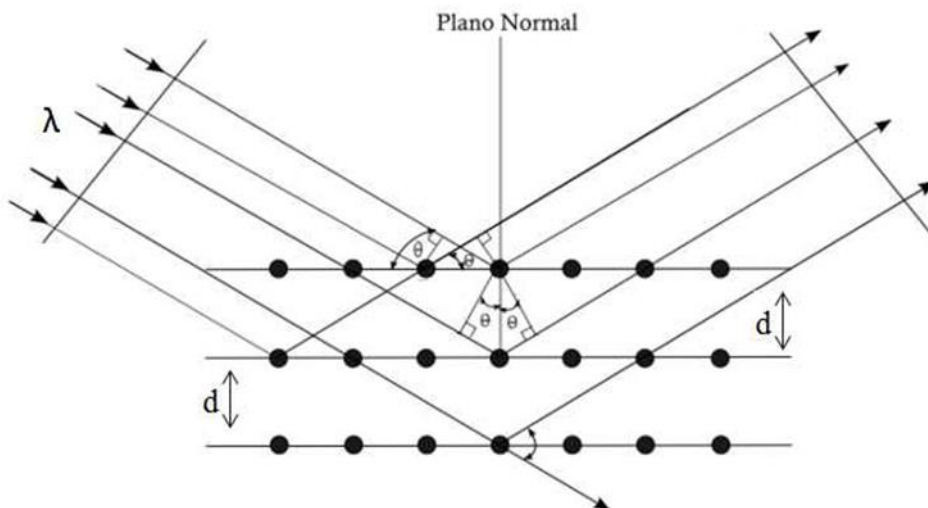


Figura 5: Representação esquemática da Difração de raios X em um cristal, segundo a lei de Bragg.

Bragg usou o fato de que os raios X são ondas eletromagnéticas e que o feixe incidente normal ao plano causa uma vibração dos elétrons dos átomos, esta vibração será de mesma frequência do feixe incidente e produzirá raios X em todas as direções (espalhamento Rayleigh). Considerando a periodicidade da rede cristalina, ocorrerão interferências construtivas em algumas direções e destrutivas em outras (Andrade, 2012). Na **Figura 5** podemos observar um esquema que permite deduzir a relação de Bragg.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance, no modo de varredura contínua, à temperatura ambiente, usando radiação $K\alpha$ do Cu, operando no regime 40 KV/40 mA, num intervalo 2θ , de 15° à 70° . Fora deste intervalo, não foram encontradas informações importantes sobre as fases cristalinas presentes nas amostras.

3.3.1 Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi utilizado para estudar a formação microestrutural dos materiais produzidos neste trabalho. O método Rietveld desenvolvido em 1964, inicialmente por Hugo Rietveld, foi aplicado à difração de nêutrons em monocristais e aperfeiçoado mais tarde por grupos de pesquisadores que desenvolveram programas computacionais, sendo possível sua utilização tanto para difração de nêutrons como para difração de raios X em amostras policristalinas (Will, 2006). Este método tem como base matemática o cálculo de mínimos quadrados residual aplicado no conjunto de pontos experimentais. Neste trabalho, foi utilizado o programa *FullProf Suite* versão Julho 2010 (Rodríguez-Carvajal, 1993), *software* com código aberto que foi desenvolvido pelo professor Dr. Juan R. Carvajal do laboratório Léon Brillouin na França, sendo no presente momento, um dos programas de refinamento Rietveld mais utilizados pela comunidade científica (Andrade, 2016).

O refinamento baseia-se na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural. Os parâmetros no modelo, tais como posições atômicas, parâmetros de rede, e os fatores experimentais que interferem na forma do pico e o background são ajustados, utilizando o método de mínimos quadrados, até que o ajuste entre os perfis de difração calculados e experimentais sejam minimizados (Bezerra, 2016; Dinnebier e Billinge, 2008; Hammond, 2009).

A qualidade do refinamento baseia-se em alguns fatores de confiança representados por R_{bragg} , R_{wp} , R_{exp} e o χ^2 (ou S) definidos pelas equações a seguir (Dinnebier e Billinge, 2008). O R_{bragg} é descrito como uma função da intensidade integrada dos picos que está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos) é utilizado para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (Bezerra, 2016; Paiva-Santos, 2002).

$$R_{bragg} = \frac{\sum |Y_0 - Y_c|}{\sum Y_0} \dots \dots \dots \text{Eq. 1}$$

O R_{wp} é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo e é considerado um bom fator de confiança quando converge para valores pequenos.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w(Y_0 - Y_c)^2}{\sum w(Y_0)^2} \right\}^{1/2} \text{Eq. 2}$$

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado do refinamento para o R_{wp} , ele indica o valor mínimo que o R_{wp} pode ter. O R_{exp} está representado na Eq. 4, onde N é o número de pontos

efetivamente sendo utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados (Bezerra, 2016; Paiva-Santos, 2002; Will, 2006).

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w(Y_0)^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

O χ^2 , fator de confiança, é encontrado através da razão R_{wp}/R_{exp} e deve ter um valor próximo a 1 para que se possa obter um bom refinamento.

Para descrever o perfil dos picos, foi utilizada uma função do tipo Pseudo-Voigt que é a convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz (Paiva-Santos, 2002), que estão descritas abaixo:

Gaussiana (G):

$$G(\theta) = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad \text{Eq. 4}$$

Lorentziana (L):

$$L(\theta) = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde $C_0 = 4\ln 2$ e $C_1 = 4$.

Pseudo-Voigt (PV):

$$pV = \eta L + (\eta - 1)G \quad \text{Eq. 6}$$

O parâmetro η pode ser refinado como função linear de 2θ , sendo $\eta = \eta_0 + 2\theta X$.

3.4 Absorção de raios X

Os primeiros estudos sobre absorção de raios X (*X-ray absorption spectroscopy* – XAS) ou estrutura fina de absorção de raios X (*X-ray absorption fine structure* – XAFS) tiveram início na década de 1920, porém, somente 50 anos depois, foi consolidada uma base teórica através dos estudos de Sayers, Stern e Lytle. Desde então, a XAS se tornou uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais. A XAS tem se desenvolvido paralelo à evolução de fontes de luz síncrotron, que datam seu início experimental, de meados da década de 1940 (Robinson, 2009; Teixeira, 2014).

A luz síncrotron é um tipo de radiação eletromagnética, que é produzida quando elétrons acelerados a velocidades próximas à da luz têm suas trajetórias desviadas por meio de campos magnéticos fortes. Quando a trajetória desses elétrons é alterada, é emitido uma

radiação altamente intensa, brilhante, polarizada, colimada, com comprimento de onda que vai do infravermelho até os raios X. A luz síncrotron é capaz de ser emitida em pulsos extremamente curtos, possibilitando o estudo de propriedades que tem dependência com o tempo e também é utilizada na caracterização da matéria através de diversas técnicas como absorção de raios X, difração de raios X, entre outras. A **Figura 6** ilustra a estrutura de um laboratório de luz síncrotron.

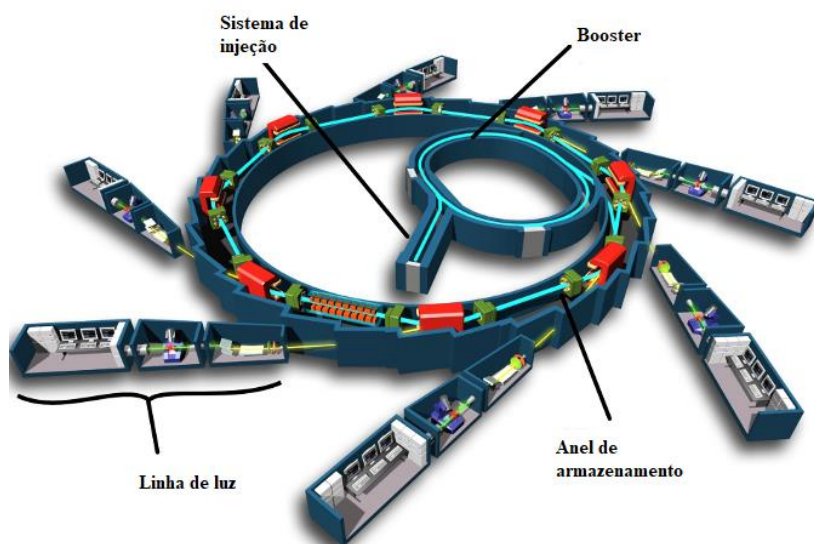


Figura 6: Ilustração da estrutura de um laboratório síncrotron, adaptado de <http://www.gotscience.org/wp-content/uploads/2015/11/NMR2.png>.

A única de luz síncrotron da América Latina (LNLS), está localizada no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas/SP e é uma das principais infraestruturas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

A técnica do XAS é direcionada ao estudo do coeficiente de absorção de uma amostra como função da energia incidente, $\mu(E)$ (Bunker, 2010). É uma modulação da probabilidade de absorção de raios X por um átomo, devido ao seu estado físico ou químico. Sendo assim, esta técnica é uma poderosa ferramenta para o estudo da ordem local de átomos e íons, estado de oxidação, química de coordenação e nos permite conhecer quais as espécies imediatamente próximas ao elemento selecionado (Newville, 2004).

A XAS tem como base o efeito fotoelétrico, que consiste na ejeção de um elétron da camada mais interna devido a um fóton incidente de energia igual ou superior à energia de ligação desse elétron ao átomo.

Quando a energia de ligação do elétron é igual a energia do fóton de raio X incidente, temos uma borda de absorção, que é formada por um forte aumento no coeficiente de absorção. Na XAS, o coeficiente de absorção de raios X é investigado como função da energia nas regiões próximas e acima dessas bordas (Newville, 2004).

Temos três regiões principais para o espectro XAS: pré-borda, borda de absorção e a região de transições para o *continuum* que por sua vez, é subdividido em outras duas regiões: absorção de raios X próximo à estrutura da borda (*X-ray absorption near edge spectroscopy* - XANES) e a Extended X-ray absorption fine structure- EXAFS.

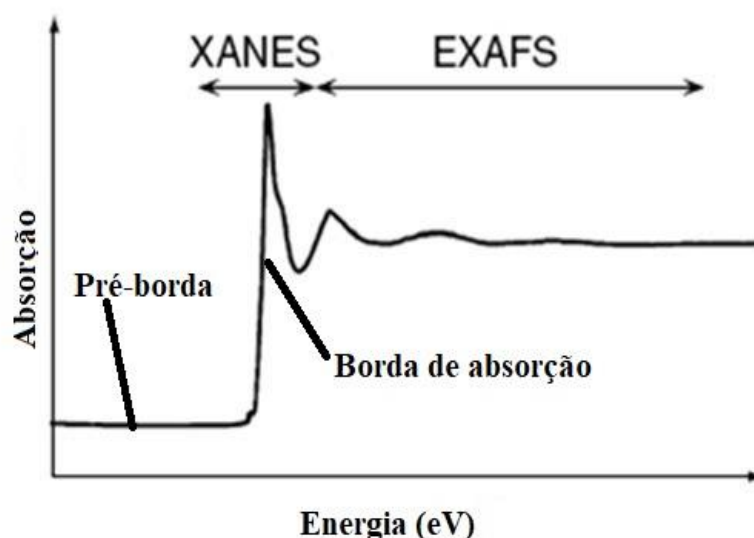


Figura 7: Ilustração esquemática de uma medida XAS, definindo o XANES e o EXAFS adaptado de (Eba, 2013).

A pré-borda acontece quando o absorvedor possui estados eletrônicos desocupados ou parcialmente ocupados e ela está relacionada a transições de menor energia que a energia de ligação de um elétron mais interno.

A região da borda de absorção é causada pelas transições em que a energia de excitação dos raios X incididos sobre a amostra é a mesma ou maior que a energia de ligação do elétron, que será ejetado do átomo após a interação. No entanto, se a energia de excitação é maior que a energia de ligação do elétron, este excesso de energia é convertido em energia cinética.

Como dito anteriormente, a região da transição para o *continuum* ou para a banda de condução do sólido) é subdividida em duas regiões: XANES (50 eV acima da borda) e EXAFS (> 50 eV da borda).

Na região de XANES, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, de zero a algumas dezenas de elétron-volts acima da energia de Fermi. Nessa região, o livre caminho médio é grande e há múltiplos espalhamentos inelásticos entre os elétrons ejetados e os íons da matriz cristalina. Nestes espalhamentos, as funções de onda planas dos fotoelétrons serão distorcidas pelas interações sofridas com os centros espalhadores e o potencial Coulombiano nessa região será alterado. Dessa forma, o espectro de XANES fornece informações sobre as características eletrônicas do absorvedor, como por exemplo, valência, tipo de ligante e ambiente de coordenação. A análise quantitativa de XANES é bastante complexa e não há modelo estabelecido para a equação de Schrödinger considerando todas as variáveis de interação que são assumidas por estes elétrons (Newville, 2004; Teixeira, 2014).

A região EXAFS corresponde às oscilações mais suaves do espectro de absorção de raios X. São analisadas as interações entre dois átomos: um absorvedor e outro retroespalhador. As interações entre essas suas espécies acontecem quando um fotoelétron, cuja energia cinética é maior que a região de XANES, interage com o átomo retroespalhador e retorna ao absorvedor por meio de um espalhamento simples, trazendo informações geométricas da trajetória percorrida. EXAFS é sensível às espécies atômicas vizinhas e fornece informações sobre a ordem local do absorvedor (Teixeira, 2014).

3.5 Luminescência óptica estimulada por raios X

A XEOL é uma técnica *photon in – photon out*, que está ligada ao fenômeno de absorção de raios X e ao estudo das propriedades ópticas de materiais emissores de luz. Com a luz sincrotron, essa técnica se tornou uma poderosa ferramenta analítica capaz de mapear centros opticamente ativos, utilizando energias específicas para excitar elementos cujas estruturas eletrônicas são ligadas aos canais de luminescência do material. Esta técnica também é bastante útil para estudos de fenômenos dependentes do tempo, da ordem de nanossegundos, através do monitoramento o tempo de emissão entre pulsos de raios X, que são extremamente curtos (Rogalev, Andrei; Goulon, 2002; Teixeira, 2014; Ward *et al.*, 2013).

Ao incidir raios X em uma amostra, os elétrons das camadas mais internas dos átomos são ejetados, ou seja, ionizados. Para retornar ao seu estado de menor energia, os átomos excitados passam por diversos processos de desexcitação, como por exemplo, transições radiativas e não radiativas emitindo energia, que pode ser absorvida por centros opticamente ativos e desencadear o processo de emissão luminescente (Teixeira, 2014).

A técnica de XEOL combinada à absorção de raios X (XAS) permite que informações sobre as propriedades ópticas e eletrônicas de um material sejam conhecidas. O comportamento da luminescência é monitorado em função da energia de excitação, na região da borda de absorção, da espécie em análise. Nos espectros de emissão XEOL são observados os perfis de emissão dos centros opticamente ativos no material, após o processo de excitação iniciado pela absorção de raios X (Teixeira, 2014).

3.6 Análise dos espectros de emissão XEOL

Um elétron é excitado quando ele sai de um estado de menor energia para um estado de maior energia e ao retornar para seu estado inicial emite um fóton característico dessa diferença de energia. Um espectro de emissão é feito quando fixamos a energia de excitação e medimos a intensidade da emissão versus a energia (ou comprimento de onda ou número de onda) do fóton emitido. Em um espectro 3D a excitação também varia de forma que para cada energia de excitação é feito um gráfico de do tipo espectro de emissão.

As mediadas foram feitas em simultâneo com as medidas de XANES e XEOL utilizando luz sincrotron, com energia na borda do Ba para as amostras dopadas com Ce e/ou Mn, na borda do Ce para as amostras apenas dopada com Ce ou dopada com Ce e co-dopada com Mn e na borda do Mn para as amostras com 2%Mn e as co-dopadas.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com a produção dos pós, assim também com as medidas de análise térmica diferencial, termogravimétrica, difrações de raios X, XAS e XEOL dos pós cerâmicos.

4.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas de análise térmica diferencial (DTA) e as análises termogravimétrica (TG) foram utilizadas na etapa inicial da produção das amostras com o objetivo de nos guiar na escolha das melhores condições de síntese.

Foram realizadas medidas de DTA/TG como base para as temperaturas dos tratamentos térmicos utilizadas neste trabalho, sem considerar a variação do pH nesta fase. As medidas foram realizadas numa faixa entre a temperatura ambiente e 1200°C. Na **Figura 8** pode-se observar os resultados das curvas de análise térmica. A curva em vermelho representa a termogravimetria e é possível observar uma perda de massa na região entre 100°C e 200°C, que está associada à eliminação da água que foi absorvida pela amostra. A decomposição de matéria orgânica vem logo em seguida até alcançar cerca de 700°C. Aproximadamente 60% da massa inicial foi perdida como resultado da perda de água, da queima de matéria orgânica e da eliminação dos nitratos que estavam presentes no xerogel. A partir desse ponto a massa sofre apenas pequenas variações, permanecendo a maioria do tempo quase constantes.

Para representar os eventos térmicos sofridos pela amostra quando submetida a temperatura que neste caso variou entre a 100°C e 1200°C, utilizamos a curva de análise térmica diferencial que nos mostra que em torno de 200°C temos um vale endotérmico que está associado a absorção de calor causando uma desidratação acompanhada de uma perda de massa. Em aproximadamente 350°C temos um pico exotérmico que possivelmente é associado a queima da matéria orgânica. Em 600°C temos uma grande banda endotérmica que possivelmente está relacionado ao início da queima dos nitratos. Em torno de 900°C, temos um pequeno pico exotérmico que pode ser o início da cristalização do material, pois nesta mesma região de temperaturas, há uma estabilidade na massa. A **Figura 9** mostra em detalhes na região entre 500 e 1100°C as curvas de DTA e DTG (1ª derivada da curva TG). A curva de DTG apresenta alguns processos nítidos envolvendo perda de massa, o primeiro em torno de 600°C nos sugere o início da queima dos nitratos, o segundo próximo a 670°C pode ser o início da formação do BaAl₂O₄ e o terceiro em aproximadamente 850°C temos o início da formação de outras fases cristalinas do aluminato de bário podendo ser confirmado com medidas de DRX.

Entre estes eventos, a massa permanece praticamente constante, já que $\frac{d(\Delta m)}{dT} \approx 0$.

Os resultados de TG, DTG e DTA permitiram a escolha das temperaturas de calcinação para prosseguir os estudos deste trabalho.

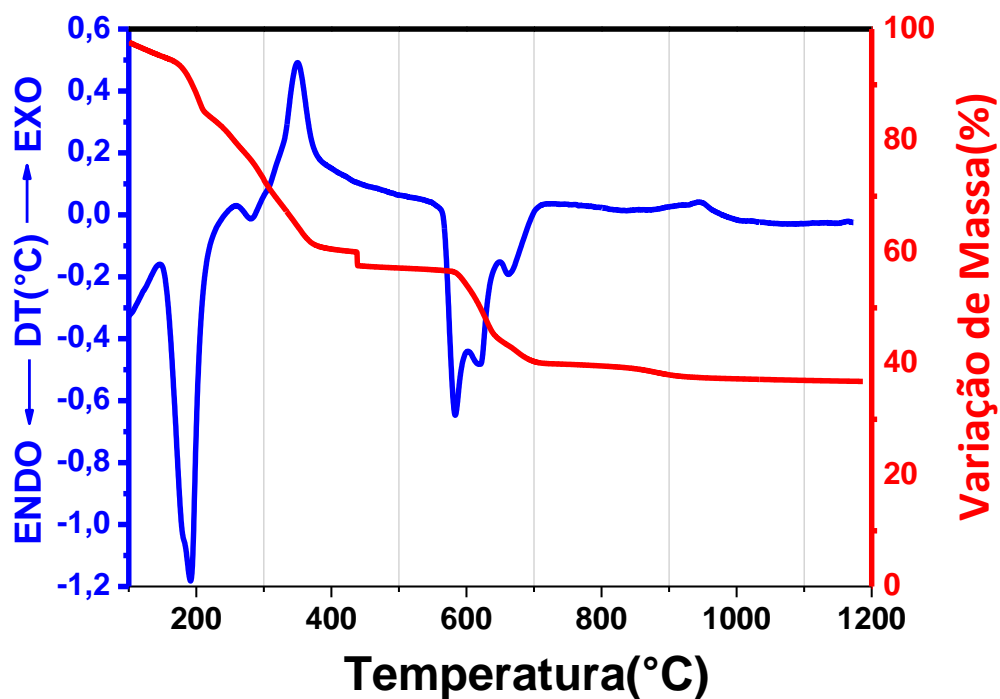


Figura 8: DTA/TG do Xerogel precursor pela rota sol-gel modificada por PVA.

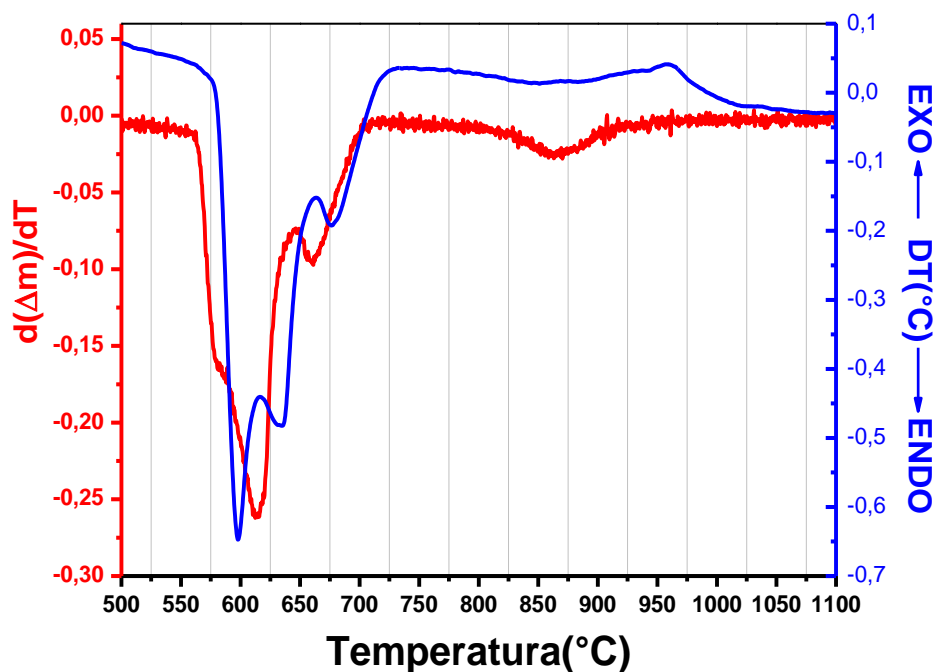


Figura 9: DTA/DTG do xerogel precursor na região de interesse, entre 550 e 1200°C

4.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

O estudo estrutural sobre a formação da fase cristalina desejada foi realizado através da difratometria de raios X. As análises foram realizadas para as amostras não dopadas, calcinadas em uma faixa de temperaturas entre 600°C e 1100°C, com diferentes pH's, e, para as amostras dopadas, a 1100°C. Todas as amostras foram produzidas pela rota Sol-Gel via PVA. Estas medidas possibilitaram investigar a influência do pH utilizado e temperaturas de calcinação no processo de obtenção da fase cristalina do $BaAl_2O_4$.

Foi utilizado o difratômetro Bruker D8 Advance, no modo varredura contínua, à temperatura ambiente, usando radiação $K\alpha$ do Cu, operando no regime 40 KV/40 mA, em um intervalo 2θ variando entre 15° e 70°. Os difratogramas foram comparados com a estrutura padrão do banco de dados cristalográficos ICSD.

Como o resultado do DTA/TG nos informa que alguns processos ocorrem em torno de 600°C, produzimos algumas amostras com essa temperatura por um tempo de patamar de 5h para confirmar o que o DTA nos indicou e o resultado está na **Figura 10**. Para todos os valores de pH temos apenas uma mistura de nitrato de bário (Nowotny e Heger, 1983) e carbonato de bário (Holl *et al.*, 2000).

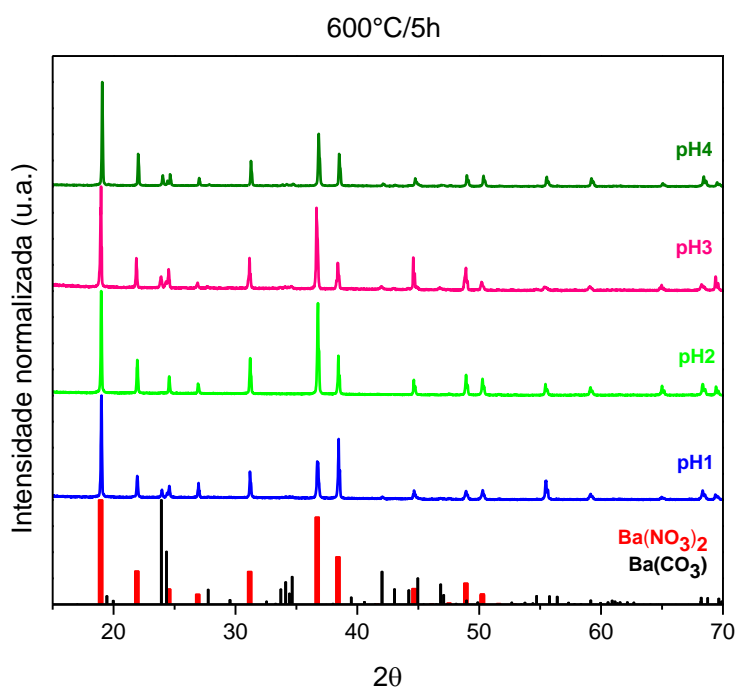


Figura 10: DRX das amostras tratadas à 600°C por 5h, variando o pH de 1,0 a 4,0.

Aumentando a temperatura para 700°C por 5h encontramos um início da formação do aluminato de bário em todos os pH's de 1,0 a 4,0, no entanto, ele não é a fase dominante dessas amostras, pois, também foram encontrados carbonato de bário e nitrato de bário. Com a variação do pH, podemos perceber que ele tem influência na quantidade de picos relacionados a 3ª fase cristalina encontrada na amostra. No pH 2,0 e 4,0 temos apenas um pico com baixa intensidade em relação aos outros picos da amostra. No pH3 temos 2 picos, também com intensidade relativa baixa, mas o pH1, se apresenta com 4 picos referentes ao nitrato de bário, com intensidade relativa maior que nos demais pH's, como mostra a **Figura 11**, onde os picos marcados com “*” em roxo, são os picos referentes ao nitrato de bário. Os padrões utilizados para o aluminato de bário foi o (Perrotta, A.J.; Smith, 1968) e o carbonato de bário o (Holl *et al.*, 2000).

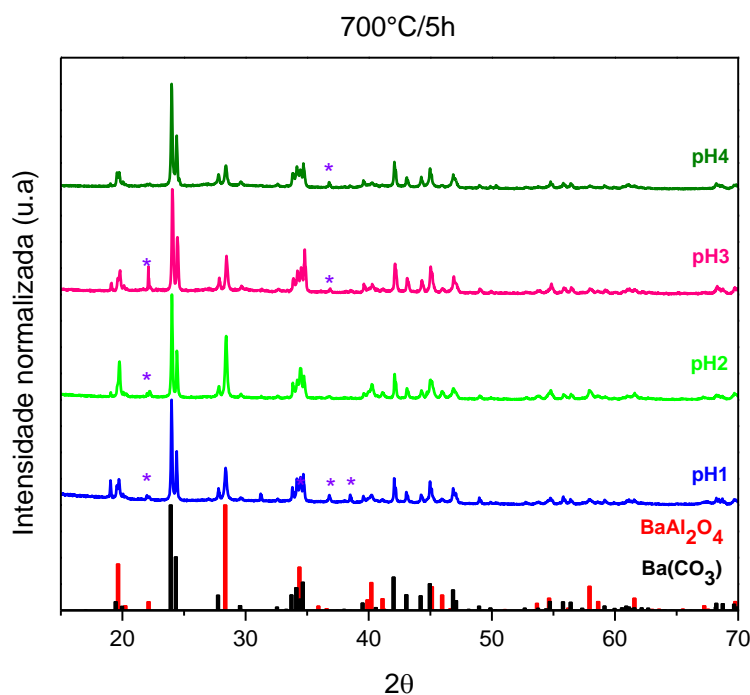


Figura 11: DRX das amostras tratadas à 700°C por 5h, variando o pH de 1,0 a 4,0. O símbolo “*” corresponde ao nitrato de bário.

Continuamos a aumentar a temperatura de síntese para 800°C por 5h e encontramos exatamente duas fases cristalinas, o aluminato de bário e o carbonato de bário. Nesta temperatura, o pico principal do carbonato de bário sofre uma variação na intensidade que depende do valor do pH.

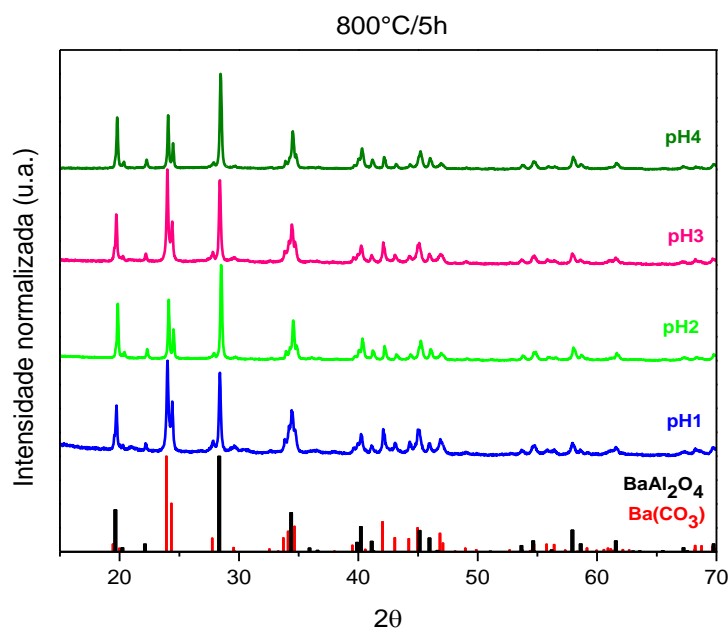


Figura 12: DRX das amostras tratadas a 800°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.

Continuamos a aumentar a temperatura, agora para 900°C por 5h e obtivemos os resultados da **Figura 13**, apresentando o aluminato de bário e carbonato de bário e para todos os valores de pH, no entanto, para os pH's 1,0 e 4,0 também foi encontrado a fase $Ba_3Al_2O_6$ padrão estudado por (Walz *et al.*, 1994), para o pH 2 ocorreu a adição de uma fase além das três fases citadas que é o $Ba_5Al_2O_8$ que foi estudada por (Appendino, 1971) e não se encontra no banco de dados cristalográficos do portal da pesquisa.

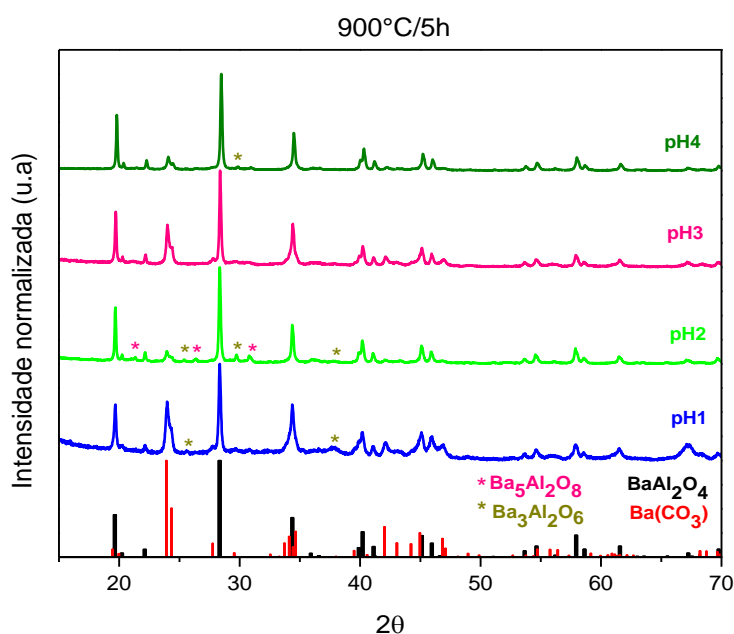


Figura 13: DRX das amostras tratadas a 900°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.

Chegando a 1000°C por 5h e ainda se encontra misturas de fases que além do aluminato (1:2:4) e do carbonato de bário, também temos nos pH's 1,0 e 3,0 o $Ba_3Al_2O_6$, no pH 2,0 o $Ba_5Al_2O_8$, como podemos observar na **Figura 14**.

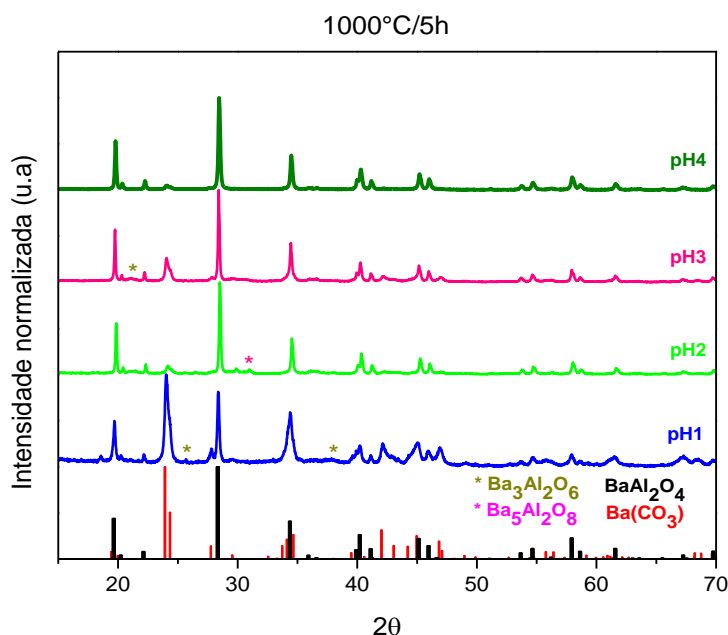


Figura 14: DRX das amostras tratadas a 1000°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.

A partir de então, foram sinterizadas amostras de pH 2,0 e pH 4,0 variando o tempo de sinterização como mostra a **Figura 15** e a **Figura 16**, a intensidade da fase secundária diminui drasticamente, mas ainda se mantem presente, tornando necessário o aumento da temperatura para 1100°C

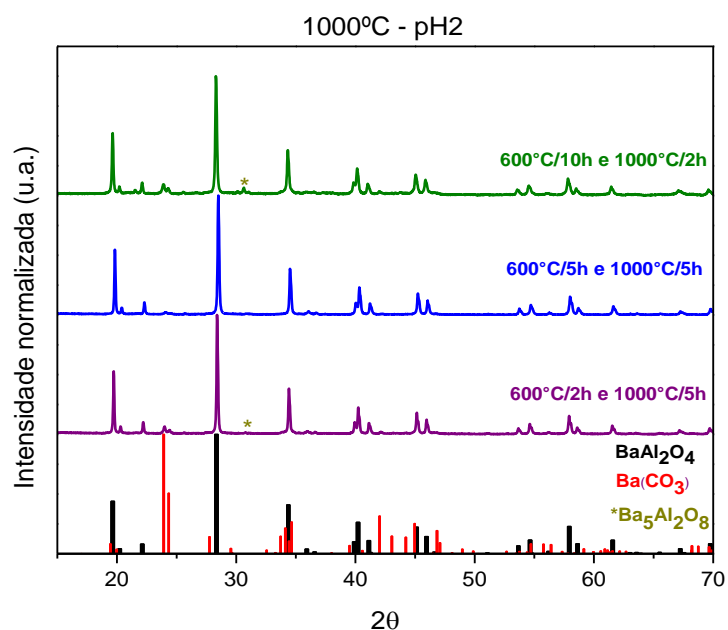


Figura 15: DRX da variação de tempo de síntese para amostras de pH 2,0.

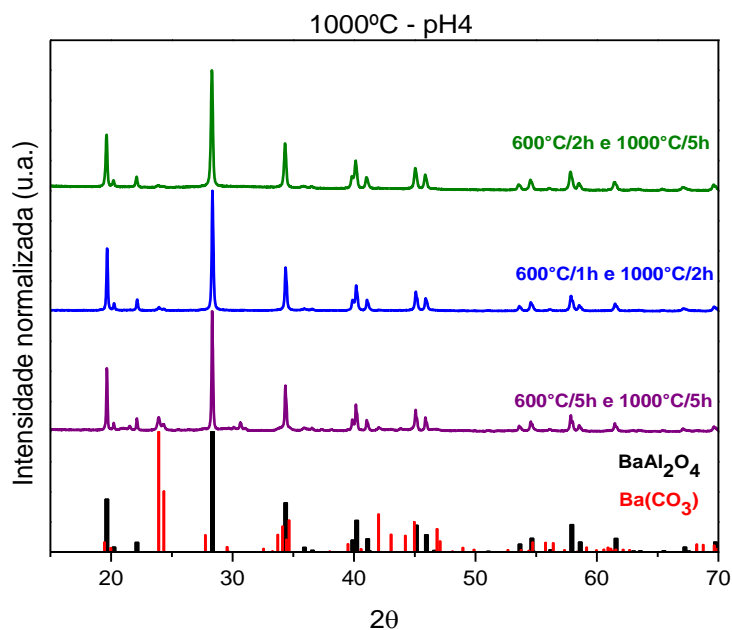


Figura 16: DRX da variação de tempo de síntese para amostras de pH 4,0.

A **Figura 17** nos mostra que conseguimos formar a fase única do aluminato de bário para o pH 2,0 a 1100°C/5h. Nos demais pH's temos uma mistura de fases. Para tentar otimizar a produção, foram produzidas amostras de pH's 1,0 a 4,0 a 1100°C/2h, **Figura 18**, no entanto, voltamos a ter a fase do carbonato de bário.

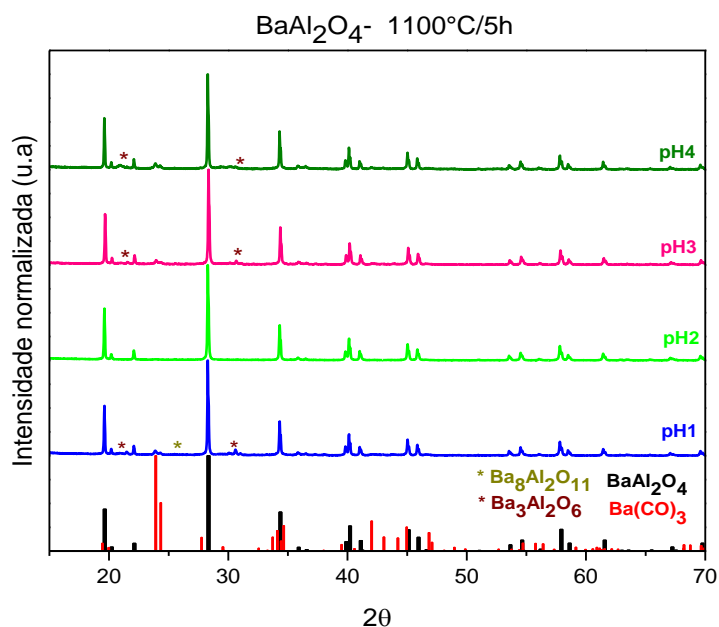


Figura 17: DRX das amostras tratadas a 1100°C/5h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.

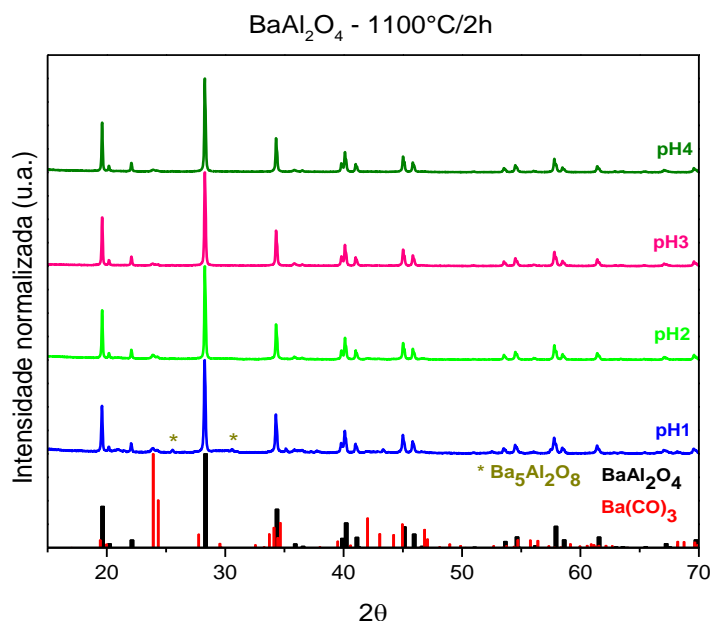


Figura 18: DRX das amostras tratadas a 1100°C/2h variando o valor do pH de 1,0 a 4,0.

A melhor condição de síntese encontrada foi pH 2,0 a 1100°C por 5h e esta condição para produzir as amostras dopadas com 2%Ce, 2%Mn, 2%Ce+0,5%Mn, 2%Ce+1%Mn e 2%Ce+2%Mn. Os resultados de DRX para estas amostras dopadas estão na **Figura 19**. Foi encontrado a fase única do aluminato de bário na estequiometria 1:2:4 para todas as amostras, comprovando que o íon dopante foi inserido com sucesso na matriz cristalina.

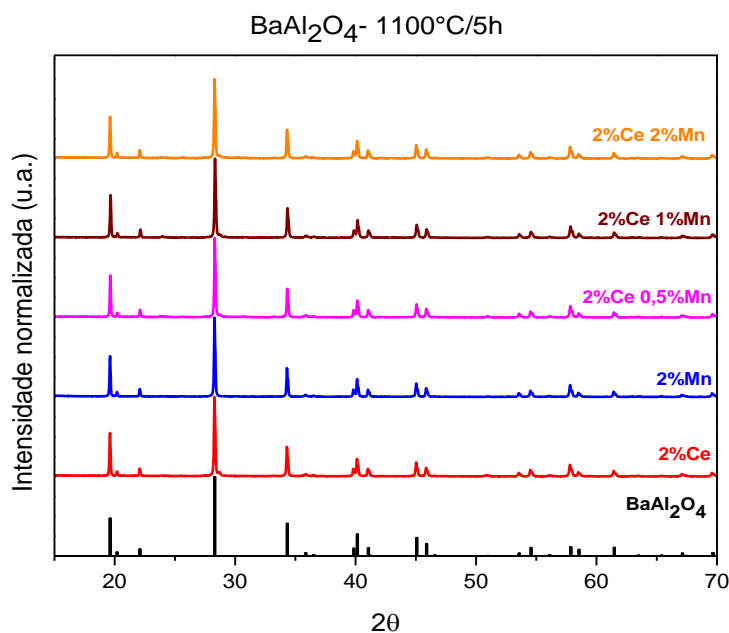


Figura 19: DRX das amostras dopadas, calcinadas a 1100°C/5h.

4.2.1 Refinamento Rietveld

Foi utilizado métodos de refinamento Rietveld aplicados aos resultados de difração de raios X para as amostras calcinadas a 1000°C por 5h e amostras a 1100°C por 5h variando o pH de 1,0 a 4,0, com o intuito de quantificar as fases existentes nesses materiais produzidos, pois nas demais temperaturas, os resultados de DRX já indicaram qualitativamente uma contribuição bem menor do aluminato de bário na estequiometria 1:2:4, que é a fase desejada. O padrão utilizado para as medidas foi obtido no ICSD, os mesmos que foram utilizados para a comparação qualitativa das medidas de DRX.

Para as amostras calcinadas a 1000°C, foram obtidos fatores de confiança com valores elevados, divergindo do resultado esperado, pois o fato de possuímos muitas fases em uma única amostra é um complicador para a análise por refinamento Rietveld e a qualidade das medidas efetuadas nos dá fatores de confiança altos. As fases secundárias e terciárias tem altos valores R_{wp} , por possuírem poucos picos na amostra. Estes valores se encontram nas **Tabela 4-1 à Tabela 4-4**.

Tabela 4-1: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 1,0 a 1000°C por 5h.

pH 1				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl ₂ O ₄	12,2	18,5	19,3	35 (1)
BaCO ₃		12,3	20,1	65 (2)

Tabela 4-2: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 2,0 a 1000°C por 5h.

pH 2				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl ₂ O ₄	7,03	7,41	12,5	87 (2)
BaCO ₃		27,3	37,8	13 (1)

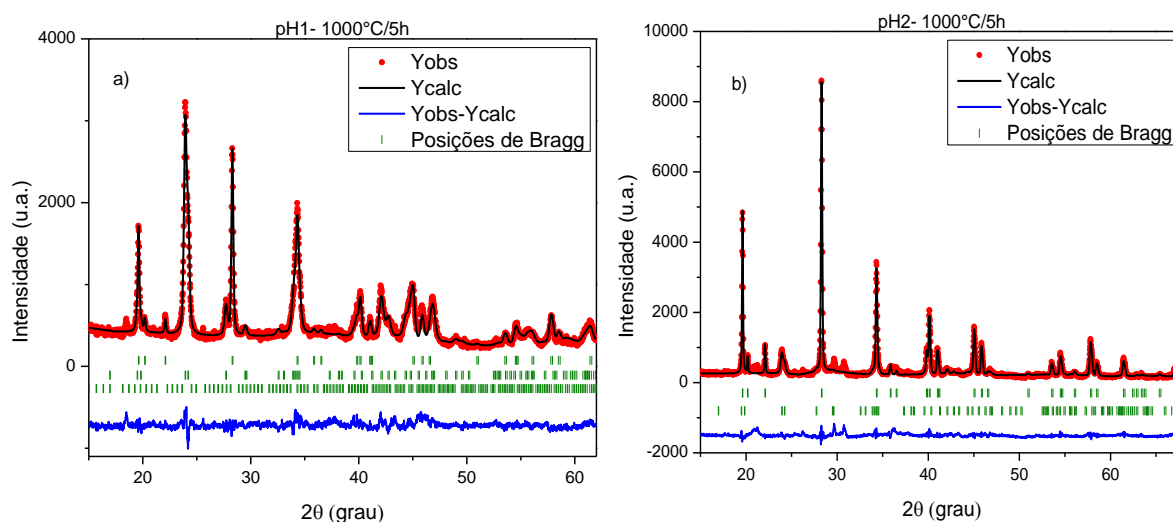
Tabela 4-3: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 3,0 a 1000°C por 5h.

pH 3				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl ₂ O ₄	6,76	7,30	13,5	63 (2)
BaCO ₃		13,5	23,4	31 (1)
Ba ₃ Al ₂ O ₆		75,1	61,0	6 (2)

Tabela 4-4: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 4,0 a 1000°C por 5h.

pH 4				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl_2O_4	4,69	7,10	8,81	93 (1)
BaCO_3		32,6	33,2	7 (1)

Na **Figura 20** temos os gráficos dos refinamentos das amostras a 1000°C por 5h. Como podemos perceber, para o pH 1,0 temos a diferença entre a curva experimental e a calculada (identificado por “Yobs-Ycalc” na figura) muito ruidosa, pois o DRX da amostra apresenta um sinal já ruidoso. No entanto, com o resultado do refinamento, foi possível ver que a fase majoritária é a do carbonato de bário. Na amostra de pH 2,0, tem um pico que parece estar ligado a fase $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$, no entanto, esta fase não foi incluída no refinamento porque seus dados não se encontram ainda no banco de dados ICSD. No entanto, esta fase foi estudada por Appendino em 1971. No pH 3,0 temos três fases que foram refinadas, mas a quantidade do aluminato de bário (1:2:4) é pequena tendo apenas 63,01% e esta amostra tem ainda uma grande influência das fases secundárias. No entanto, no pH 4,0 temos apenas duas fases, com fatores de confiança mais confiáveis e uma maior quantidade de BaAl_2O_4 .



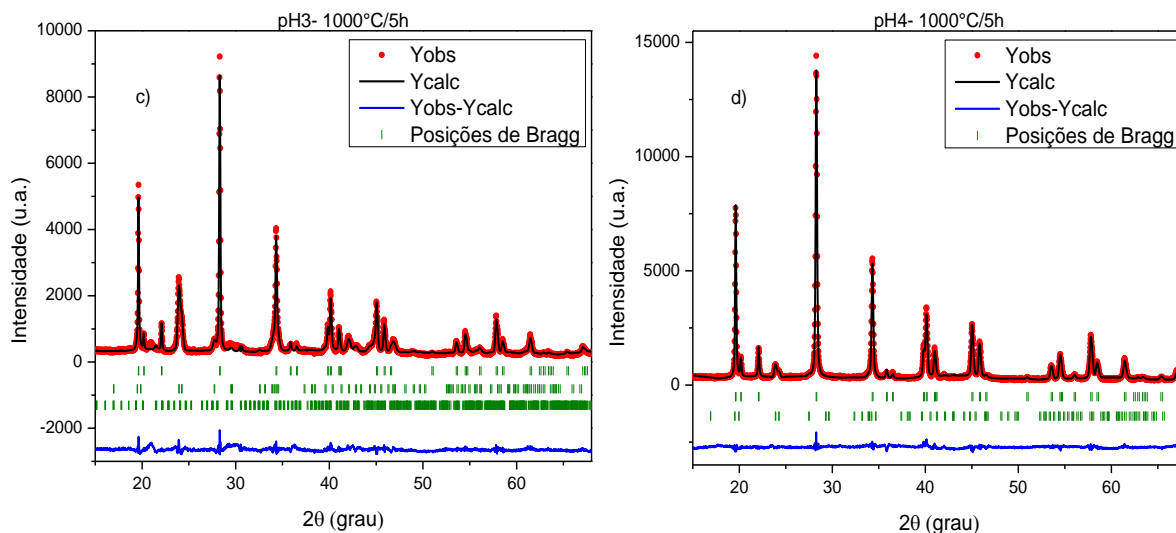


Figura 20: Refinamentos das amostras a 1000°C por 5h em a) temos o pH 1,0 b) pH 2,0 c) pH 3,0 e d) pH 4,0

O aumento da temperatura de síntese causou mudanças nas distribuições das fases indicando um rearranjo estrutural da amostra, produzindo um aumento ou diminuição da porcentagem de $BaAl_2O_4$ a depender do caso. Da **Tabela 4-5** à **Tabela 4-8****Erro! Fonte de referência não encontrada.** nos mostra os fatores de confiança em um refinamento, como também, a porcentagem de cada fase em cada amostra.

Tabela 4-5: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 1,0 a 1100°C por 5h.

pH 1				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
$BaAl_2O_4$	4,89	5,58	7,68	83 (2)
$BaCO_3$		44,7	48,0	7 (1)
$Ba_3Al_2O_6$		52,4	68,0	10 (3)
$Ba_8Al_2O_{11}$		—	—	—

Tabela 4-6: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 2,0 a 1100°C por 5h

pH 2				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl_2O_4	2,22	1,86	1,99	100

Tabela 4-7: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 3,0 a 1100°C por 5h

pH 3				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl_2O_4	4,25	5,33	6,02	94 (1)
BaCO_3		60,8	71,6	4 (1)
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		71,3	70,1	2 (1)

Tabela 4-8: Fatores de confiança em um refinamento χ^2 , R_{Bragg} , R_{wp} e a porcentagem de cada fase na amostra de pH 4,0 a 1100°C por 5h

pH 4				
Fase	χ^2	R_{Bragg}	R_{wp}	Volume de cada fase (%)
BaAl_2O_4	5,70	7,90	7,02	82 (2)
BaCO_3		22,29	26,62	13 (1)
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		81,29	72,56	5 (1)

Na **Figura 21** temos os refinamentos das amostras levadas ao forno a 1100°C por 5h. No pH 1,0 temos uma adição da fase $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ que não foi incluída no refinamento pelo mesmo motivo da fase $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{O}_8$. No pH 2,0, conseguimos a fase única do BaAl_2O_4 com os valores dos fatores de confiança baixos, o que é esperado para materiais que tenham apenas uma fase. No pH 3,0 conseguimos melhorar os fatores de confiança e aumentar a porcentagem do BaAl_2O_4 em comparação ao refinamento feito para a amostra que foi ao forno a 1000°C. No pH 4,0, tivemos a adição da fase $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e com isso um aumento dos valores dos fatores de confiança, como também, uma redução na porcentagem do BaAl_2O_4 .

O valor do pH, a temperatura e o tempo de síntese possui um papel importante na formação do aluminato de bário. A variação da quantidade de fases cristalinas diferentes

presentes em amostras com pH de 1,0-4,0 não ocorre de forma linear.

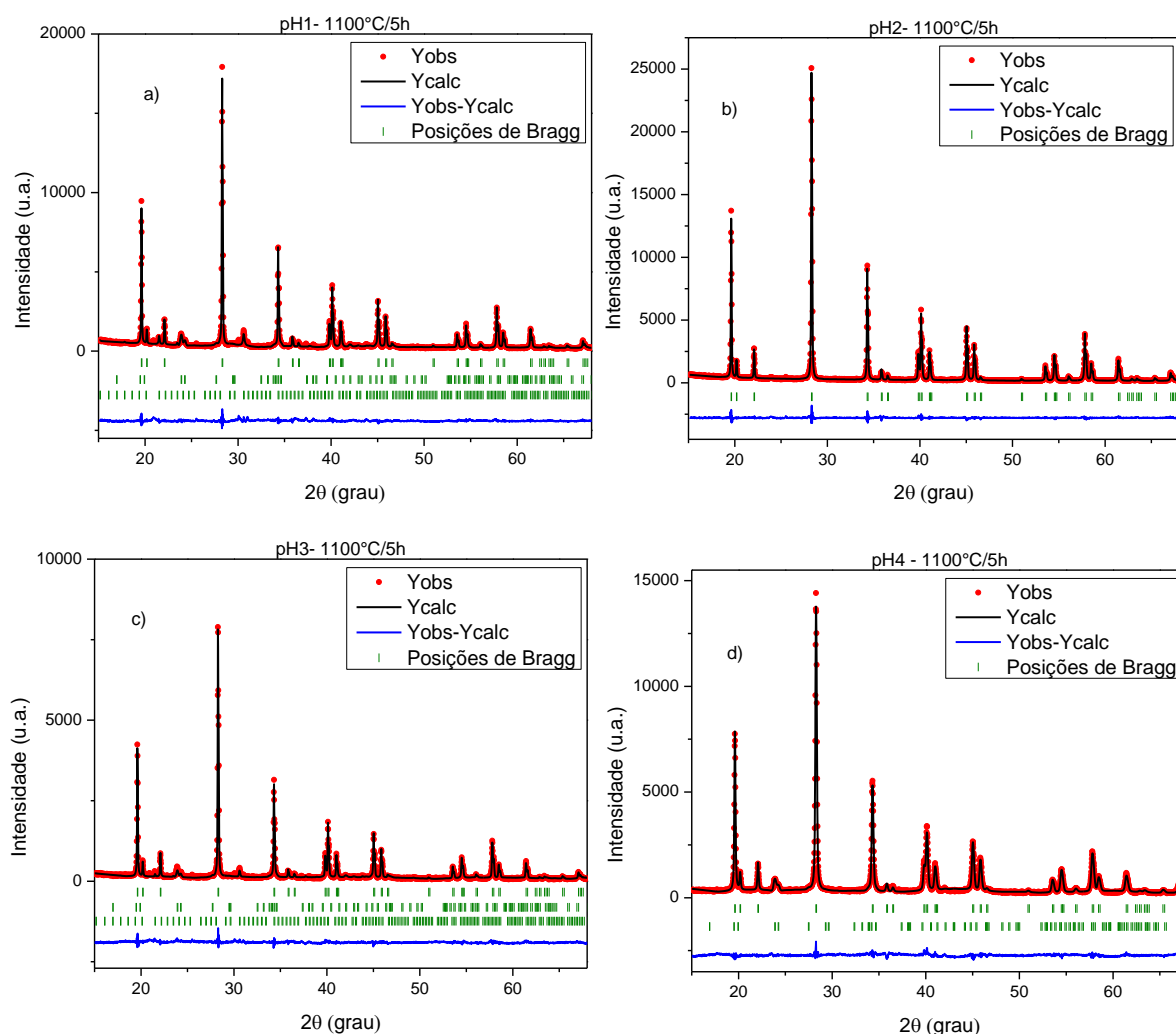


Figura 21:Refinamentos das amostras a 1100°C por 5h em a) temos o pH 1,0 b) pH 2,0 c) pH 3,0 e d) pH 4,0

4.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e Espectro de luminescência óptica excitado por raios X (XEOL)

Neste tópico serão apresentados os resultados de XANES e XEOL, obtidos no LNLS, em Campinas (Proposta XAFS2-20170435 - Use of X-ray Absorption spectroscopy techniques to study local order, valence changes and defect formation in decorated nanoparticles for use as energy converters in solar cell devices). As medidas foram realizadas nas amostras não

dopadas e as dopadas excitando na região das bordas de absorção dos dopantes e do bário. O espectro XANES é obtido simultaneamente com o espectro XEOL.

BaAl₂O₄

Iniciamos as medidas com amostra não dopada medindo com a energia na borda de absorção do bário L_{III} (5247 eV). Os íons presentes na amostra são de Ba²⁺ como mostra a **Figura 22**. Em (a), a curva pontilhada em preto é a amostra e a azul o padrão do Ba²⁺. Em (b) temos o espectro de emissão XEOL, esta medida foi realizada com energia na pré-borda, borda e pós-borda de emissão apresentando um comportamento interessante que é a emissão já que ela é uma amostra não dopada, ocorrendo a presença de quatro canais luminescentes. O primeiro canal, chamado de RL1 (250-269 nm) ainda não se sabe quais defeitos os causaram, no entanto, o segundo canal luminescente RL2 (278 - 650 nm) é atribuído a transições de estado em BaAl₂O₄ matriz, esta questão já foi observada por Gomes e Singh, que discute a possibilidade de éxcitons auto armadilhados (Gomes *et al.*, 2017) e a banda de gap (~ 6,5 eV) exclui a possibilidade de transição banda a banda (Singh *et al.*, 2008). Bandas de emissão na região do visível em óxidos normalmente são associadas a centros de cor, principalmente os centros F e F⁺ ou éxcitons. Para a banda que tem máximo em aproximadamente 400 nm pode ser resultado de vacâncias de oxigênio que capturam um elétron (Centro F⁺) ou dois elétrons (Centros F). O terceiro e quarto canais luminescentes RL3 (680-710 nm) e RL4 (721-852 nm), respectivamente, referem-se à transição ²E → ⁴A₂ de Cr³⁺, que tem transição proibida pelo spin (Singh *et al.*, 2008), o cromo apareceu como impureza durante o processo de síntese. E temos em (c) o espectro de excitação XANES e XEOL da amostra não dopada, na borda de absorção do bário. É observado um aumento na intensidade para RL2 e Total que acompanha a medida de XANES na borda de absorção, chamada de borda direta. Para o RL1, RL3 e RL4, ocorre uma diminuição da intensidade na região da borda, chamada de borda invertida, sendo melhor observada na imagem (d). A existência da borda direta na curva XEOL é esperada pois o rendimento luminescente é resultado da soma de contribuição de inúmeras excitações nos níveis eletrônicos mais internos do elemento absorvedor. Quando a excitação ocorre na região das bordas de absorção, há um aumento considerável da quantidade de pares elétrons-buracos, os quais ao recombinarem transferem energia aos centros luminescentes (O'Malley *et al.*, 2011; Teixeira, 2014).

A formação da borda invertida, ou diminuição da eficiência na conversão de fótons absorvidos em luz, pode ser explicado considerando mecanismo proposto a seguir. Antes da borda de absorção a luminescência observada é proveniente de decaimentos radiativos, gerados pela excitação de níveis eletrônicos mais rasos no material. Na região da borda, a atenuação de raios X diminui consideravelmente, então quando a excitação ocorre nestas energias para um determinado elemento absorvedor que não é responsável direto pelos canais luminescentes do material, elétrons Auger, por exemplo, podem escapar da superfície do material sem contribuir com a termalização dos portadores de cargas e assim diminuir a eficiência no processo de transferência de energia aos canais luminescentes do material (Liu, Sham e Han, 2013; Teixeira, 2014).

De uma maneira geral, a luminescência cresce em função da energia de excitação, pois há presença de portadores de carga recombinando e emitindo energia suficiente para excitar centros luminescentes.

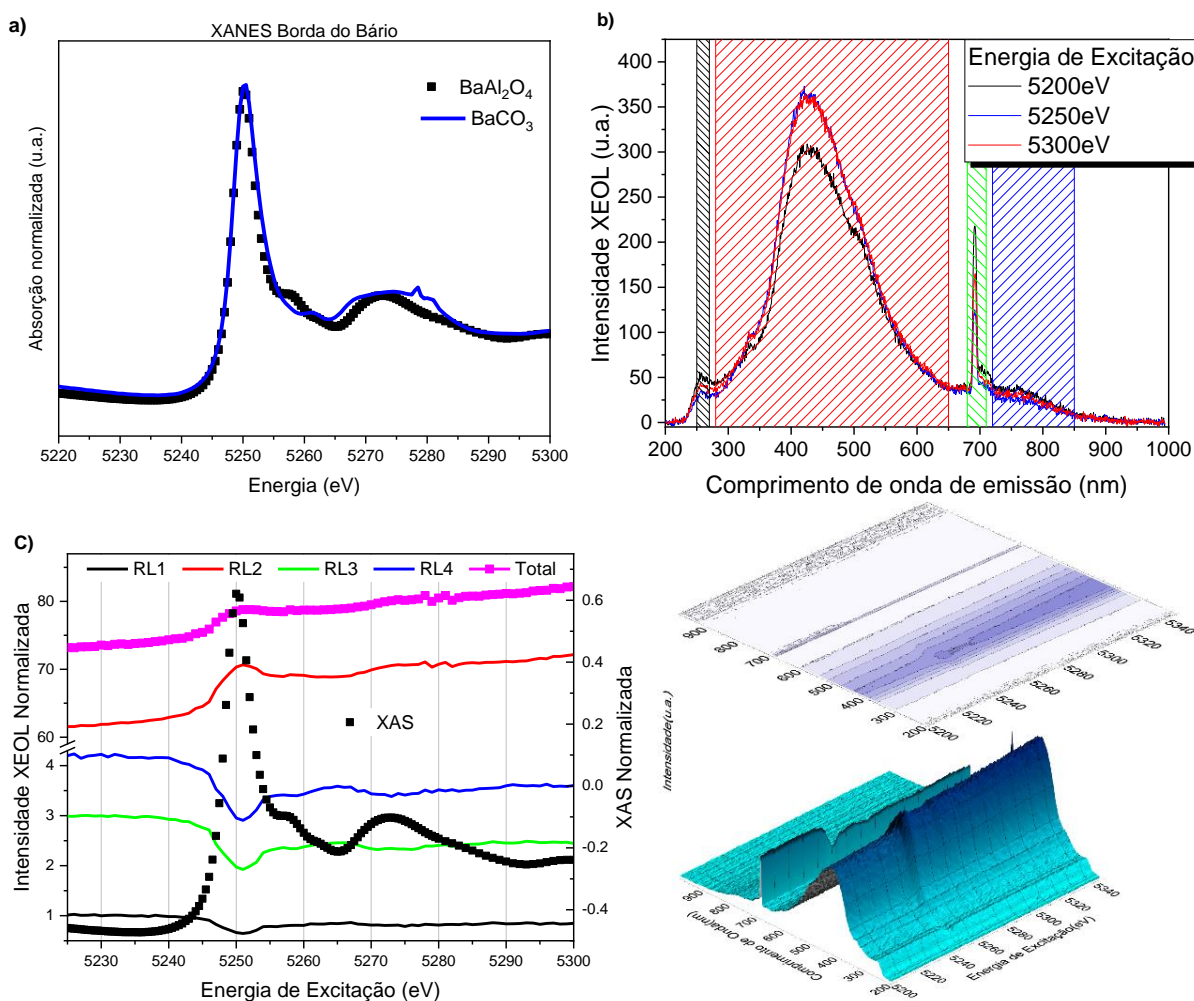


Figura 22 Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Ba_{0,98}Ce_{0,02}Al₂O₄

Borda do Bário

Com o intuito de comprovar que a valência do bário continuava sendo 2+, realizamos medidas de XANES na borda do bário para as amostras dopadas. Confirmamos assim a presença do Ba^{2+} através da **Figura 23.a)**. Em (b) exibe a emissão de XEOL para a amostra dopada com 2% Ce e que foi excitada antes, durante e após a borda L_{III} de absorção de bário. A emissão de Ce^{3+} é característica da transição $^5d_1-^4f_1$ e está de acordo com a medida feita por (Teixeira, Montes e Valerio, 2014)., como mostra os canais luminescentes 1 (350-450 nm) e 2 (491-710 nm), que se sobrepõem à emissão da matriz BaAl₂O₄ (Suriyamurthy e Panigrahi, 2007). Como a energia de absorção da borda do bário é próxima da energia de absorção da borda do cério, os íons de cério podem ser excitados e emitir. Os canais luminescentes 3 (680-710 nm) e 4 (720-851nm) referem-se à contaminação com Cr^{3+} que não é diretamente responsável pela luminescência nesta amostra.

Em (c) temos o espectro de excitação XANES e XEOL da amostra de 2% de dopado com bário na borda L_{III} do bário. O salto positivo observado em RL1 para a luminescência Ce^{3+} ao redor da borda L_{III} do Ba é atribuído às excitações dos níveis eletrônicos mais internos do íon absorvido, quando há excitação na região da borda de absorção, há um aumento considerável na criação do número de pares elétrons-buracos, que recombina e transferem energia para os centros luminescentes (Suriyamurthy e Panigrahi, 2007). O canal RL2 não mostra nenhuma mudança na energia da borda de absorção, mas os canais 3 e 4 mostram uma diminuição na intensidade que já foi explicada anteriormente. Este resultado é melhor observado em (d).

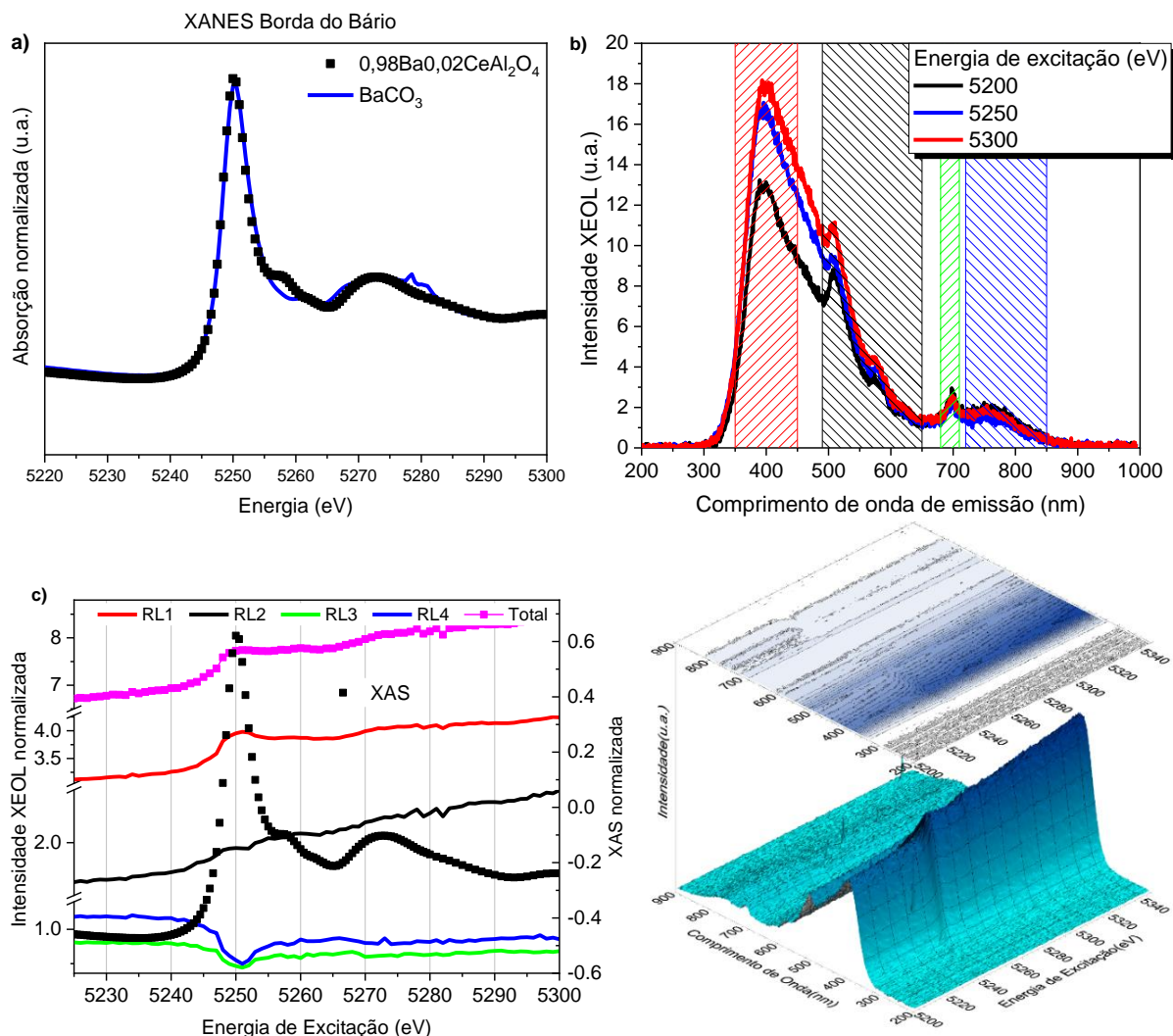


Figura 23: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Cério

A **Figura 24.a)** apresenta os resultados obtidos para a amostra dopada com 2%Ce excitada com energia de fóton de raios X em torno da banda L_{III} do Ce (5724 eV) onde a curva em preto é a medida da amostra e as curvas coloridas são padrões do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em vermelho (padrão de Ce^{3+}) e CeO_2 em azul (padrão de Ce^{4+}). Podemos perceber que temos uma maior quantidade de Ce^{4+} do que Ce^{3+} , provavelmente devido ao raio iônico do Ce^{4+} (1,14 Å) ser menor que o Ce^{3+} (1,34 Å) conseguindo assim, ser mais estável ao substituir o Ba^{2+} (1,47 Å) utilizando uma energia menor. Eles estão localizados em dois sítios de Ba não-equivalentes.

Os padrões para o estado de oxidação do Ce^{3+} e do Ce^{4+} das medidas de XANES possuem espectros diferentes, como podemos ver para as medidas feitas na borda do Ce. Na

valência 4+ existem dois picos, no qual o primeiro pico tem energia próxima ao do Ce^{3+} (Fallah, El *et al.*, 1994; Linganiso *et al.*, 2011; Overbury S, Huntly D, Mullins D, 1998) sendo atribuído a absorção do nível 4f no estado final.

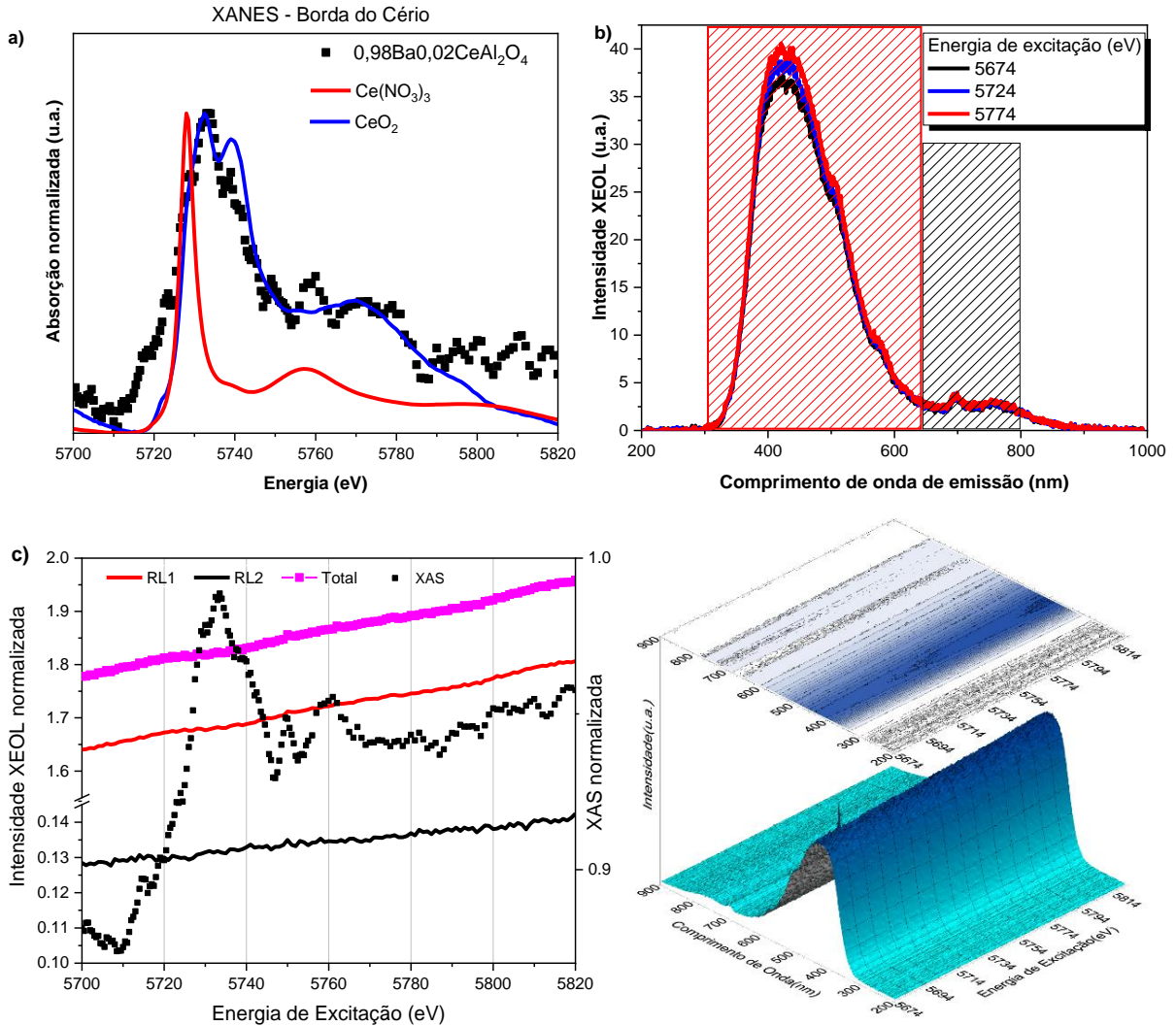


Figura 24: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão luminescente, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

O espectro de emissão luminescente (b) se apresenta com o mesmo comportamento quando a amostra é excitada na borda de absorção do bário exibindo a transição $5d^1-4f^1$ típica do Ce^{3+} para o canal luminescente 1 (RL1) e um segundo canal luminescente que já foi discutido anteriormente para a amostra não dopada como sendo a presença do contaminante cromo. No XEOL total e por canais de luminescência (300-650 nm e 650-800 nm) (c) temos apenas a luminescência crescendo, se mostrando indiferente na região da borda de absorção. A

área de luminescência XEOL aumenta à medida que aumenta a energia dos fótons, havendo um aumento na eficiência de conversão de luminescência quando a energia dos fótons incidentes cresce. Durante a excitação dos íons de *Ce* via absorção na borda L_{III} , o principal processo de decaimento é via fluorescência de raios X. Podemos observar este aumento na área XEOL com mais clareza em (d).



Borda do Bário

Para a amostra dopada com 2% de *Mn* temos na **Figura 25.a)** a medida de XANES na borda do bário, nos dando a informação de que o estado de oxidação do bário é $2+$, isto está de acordo com os resultados anteriores. Em (b) o espectro de emissão XEOL, onde mostra duas bandas de emissão, a primeira (348-478 nm) refere-se à luminescência da matriz BaAl_2O_4 e a segunda (488-608 nm) está relacionada como a transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ que é proibida. Os elétrons podem ir para o estado 4T_1 por um processo não radiativo e em seguida ser transferido de volta ao estado fundamental 6A_1 emitindo luz verde o que está de acordo com (Li *et al.*, 2017).

A **Figura 25.c)** mostra a excitação XEOL em torno da borda L_{III} do bário. Os íons de Bário são diretamente excitados, como mostra a curva RL1 que possui uma borda invertida e transfere energia para os íons manganês, que tem uma borda direta e é responsável pela luminescência da amostra, fazendo com que eles sejam excitados indiretamente indicando assim a ocorrência de transferência de energia. Os canais luminescentes podem ser melhor observado na **Figura 25.d)**.

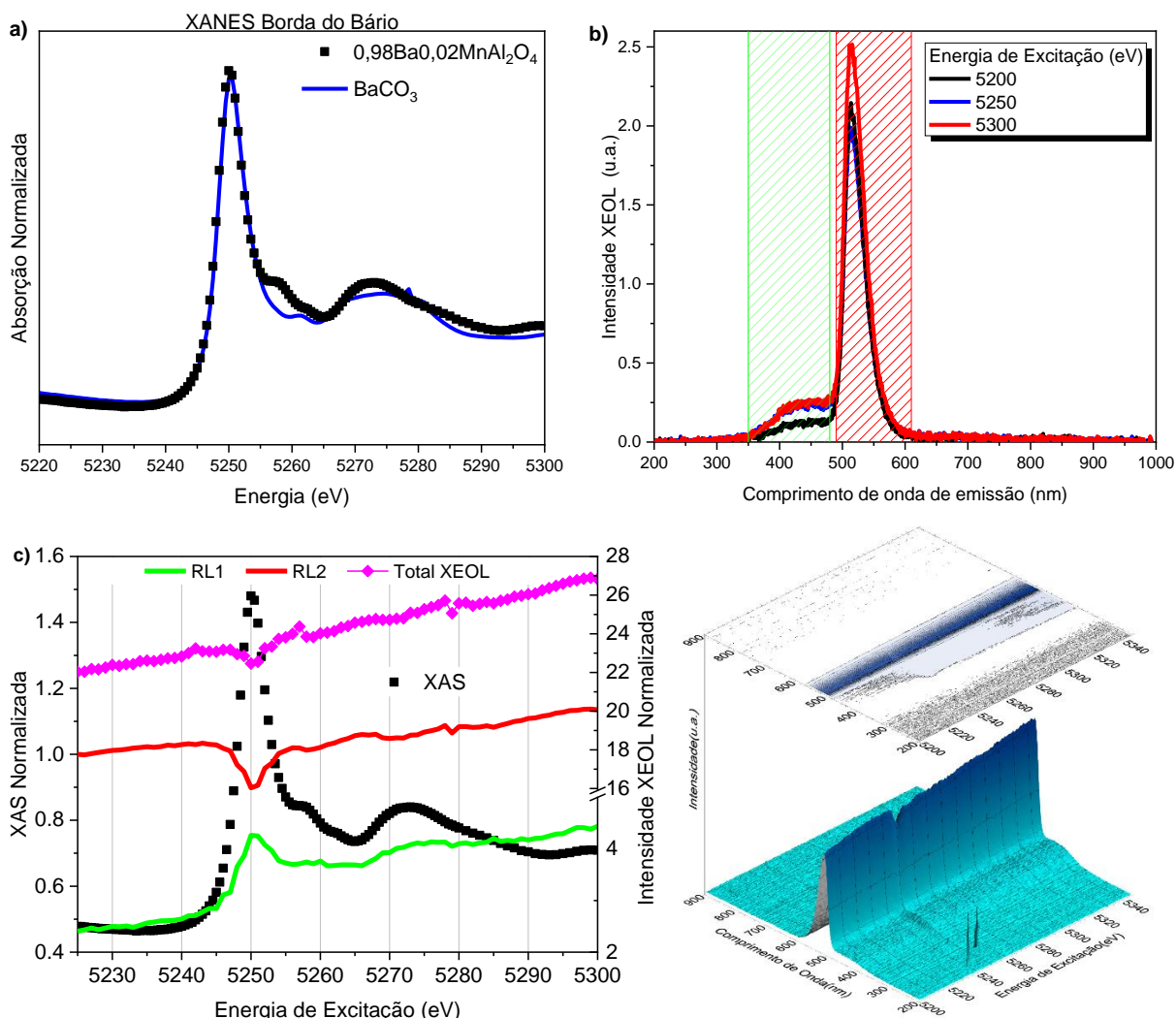


Figura 25: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Manganês

A **Figura 26.a)** mostra o espectro XANES em torno da borda K do manganês (6540eV). Onde é possível obter resultados do estado de oxidação da amostra dopada com 2% de *Mn*, no entanto, os padrões de manganês possuem borda de absorção muito próximas, o que causa dificuldade para determinar a valência presente na amostra.

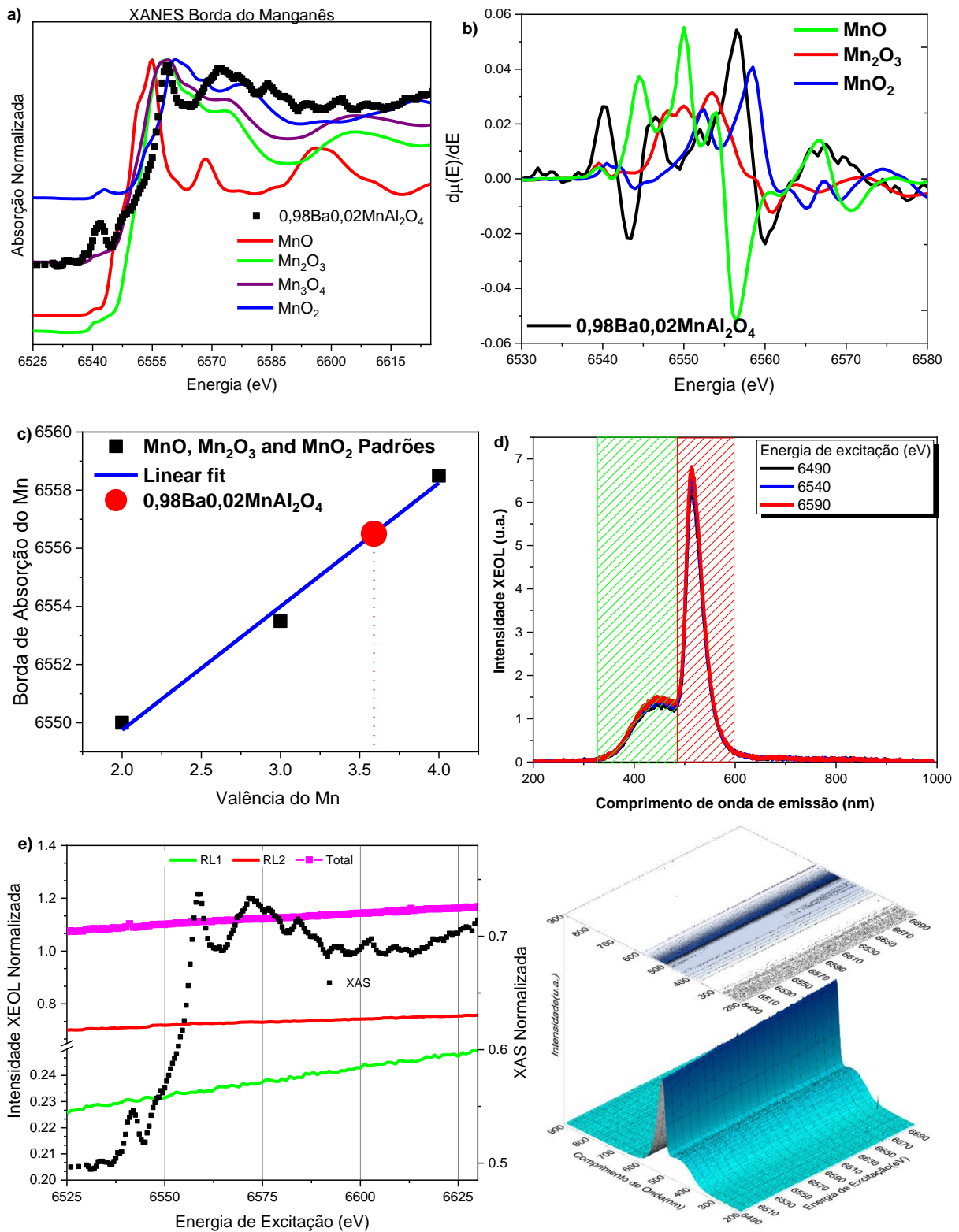


Figura 26: Em a) medida de XANES, b) Derivada da absorção relativa ao $0,98\text{Ba}0,02\text{MnAl}_2\text{O}_4$, c) Energia da borda de absorção como função da valência para o $0,98\text{Ba}0,02\text{MnAl}_2\text{O}_4$ e padrões do Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , d) Espectro de emissão XEOL, em e) temos o XEOL e f) o XEOL em 3D.

Para resolver esse problema, foi feito a derivada da absorção (**b**), mas ainda assim foi necessário fazer em (**c**) a dependência da posição da energia da borda K do manganês (representada pelos quadrados pretos) em função da valência do Mn que foi obtida através da deriva das absorções em (**b**) para os padrões MnO, Mn₂O₃ e MnO₄. A partir desses valores, foi possível fazer uma relação linear ajustada que está representada pela linha azul contínua. O grande círculo vermelho representa o máximo da derivada da absorção de raios-X para a amostra dopada com Mn, formando essa posição de acordo com a dependência linear. O que indica a presença de uma valência média de 3,6 para os íons Mn nessa amostra, significando assim que 40% do conteúdo total de Mn presente na amostra está com valência 3+ e 60% está no estado de carga 4+.

Em (**d**) temos a emissão XEOL, onde é observado a presença de dois canais luminescentes RL1 e RL2. O RL1 está relacionado a emissão da matriz cristalina e o RL2 está relacionado a emissão típica do Mn²⁺, no entanto como observado na medida de XANES, ocorre uma mistura de valências do Mn, existe mais manganês 4+ do que o manganês 3+ e a emissão é de manganês 2+. Quando a radiação afeta os íons Mn³⁺, a redução para Mn²⁺ pode acontecer e, portanto, a emissão de Mn²⁺ se torna possível, os íons Mn⁴⁺ não possuem propriedades luminescentes nestas amostras.

As curvas da área XEOL se apresentam indiferente na borda de absorção, apenas crescendo conforme se aumenta a energia dos fótons incidentes para todos os canais luminescentes, podendo ser melhor observado em (**d**).



Borda do Bário

A **Figura 27** nos apresenta os resultados de XANES em (**a**) que comprova a valência 2+ para o íon de bário para a amostra dopada com 2%Ce0,5%Mn, como encontrado nos resultados já apresentados neste trabalho.

Mesmo dopando com uma quantidade extremamente pequena de manganês em comparação ao cério, a emissão no espectro de luminescência XEOL que é dominante é a do Mn²⁺ chamado no gráfico abaixo de RL2, o canal luminescente RL1 é de menor intensidade

referente ao Ce^{3+} **(b)**. O Mn^{2+} possui estrutura eletrônica externa $3d^5$, que apresenta transições típicas d-d. Sua faixa de emissão muda dependendo do ambiente e do campo cristalino, porém esta transição é proibida pelas regras de seleção, e a luminosidade muito fraca, só podendo ser excitado usando íons sensibilizados ou o próprio substrato para a transferência de energia (Li *et al.*, 2017).

Os íons de cério são excitados diretamente e transferem energia para os íons de manganês fazendo com que eles sejam excitados indiretamente indicando uma transferência de energia do tipo ressonância de energia dos íons de Ce^{3+} para Mn^{2+} que é esperado em amostras co-dopadas com íons de Mn^{2+} .

O gráfico da excitação XEOL nos mostra diferença de comportamento nos canais de luminescência sendo que em RL1 ocorre borda direta e em RL2 ocorre borda invertida, gerando o XEOL total com borda invertida na linha branca, que está melhor representado na imagem **(d)**.

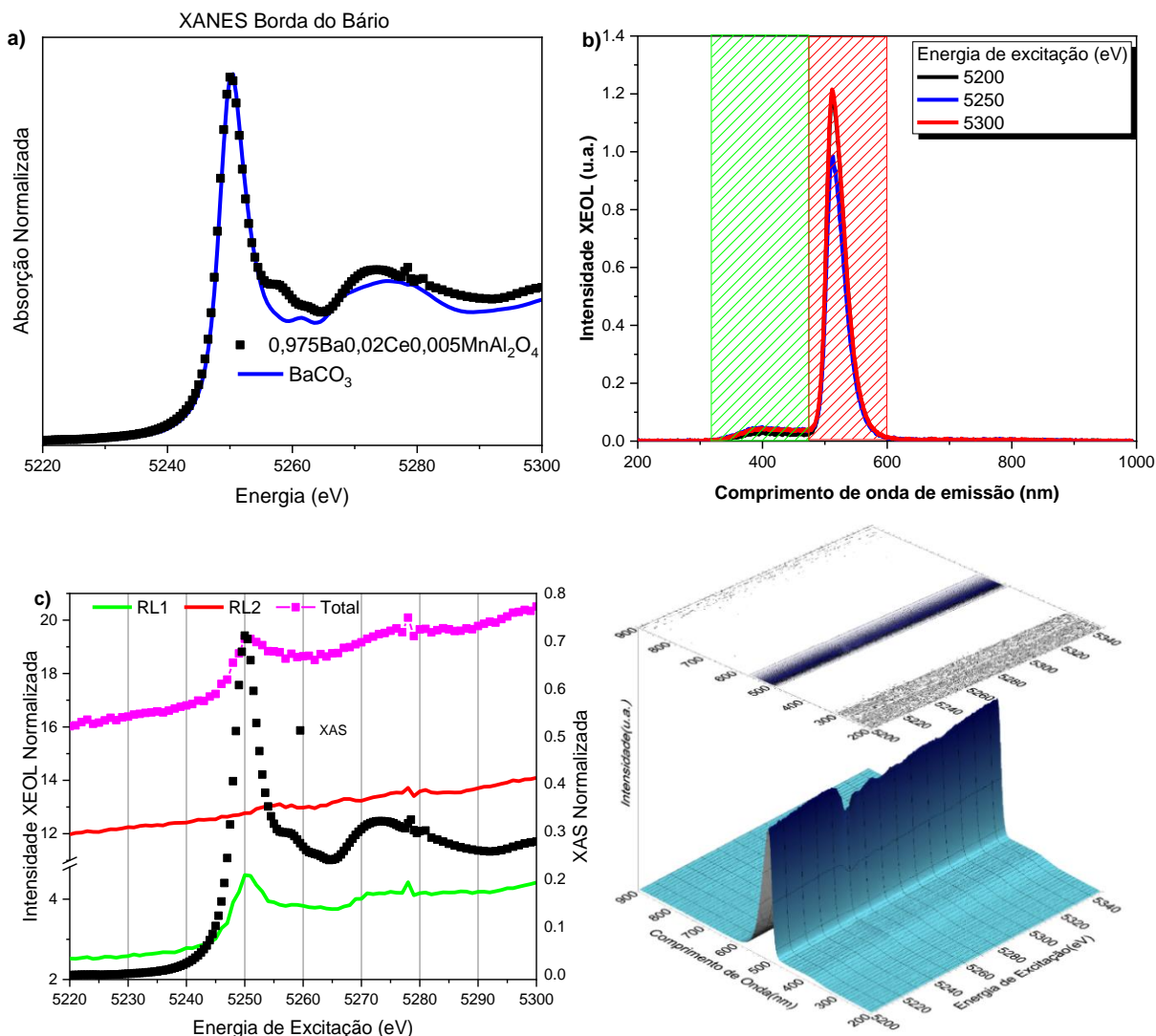


Figura 27: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Cério

Para iniciar o estudo desta amostra com energia de excitação na borda de absorção do cério, foi feita medida de XANES (a) para confirmar a valência dos íons. Observa-se a presença das valências 3+ e 4+ da mesma forma que a amostra anterior dopada apenas com cério. O mesmo mecanismo de luminescência desse material na borda do bário é observado para a borda do cério, pois os íons de cério (RL1) transferem energia para os íons de manganês (RL2) (b). O comportamento do XEOL é indiferente na borda de absorção, apresentando apenas um crescimento na luminescência (c,d).

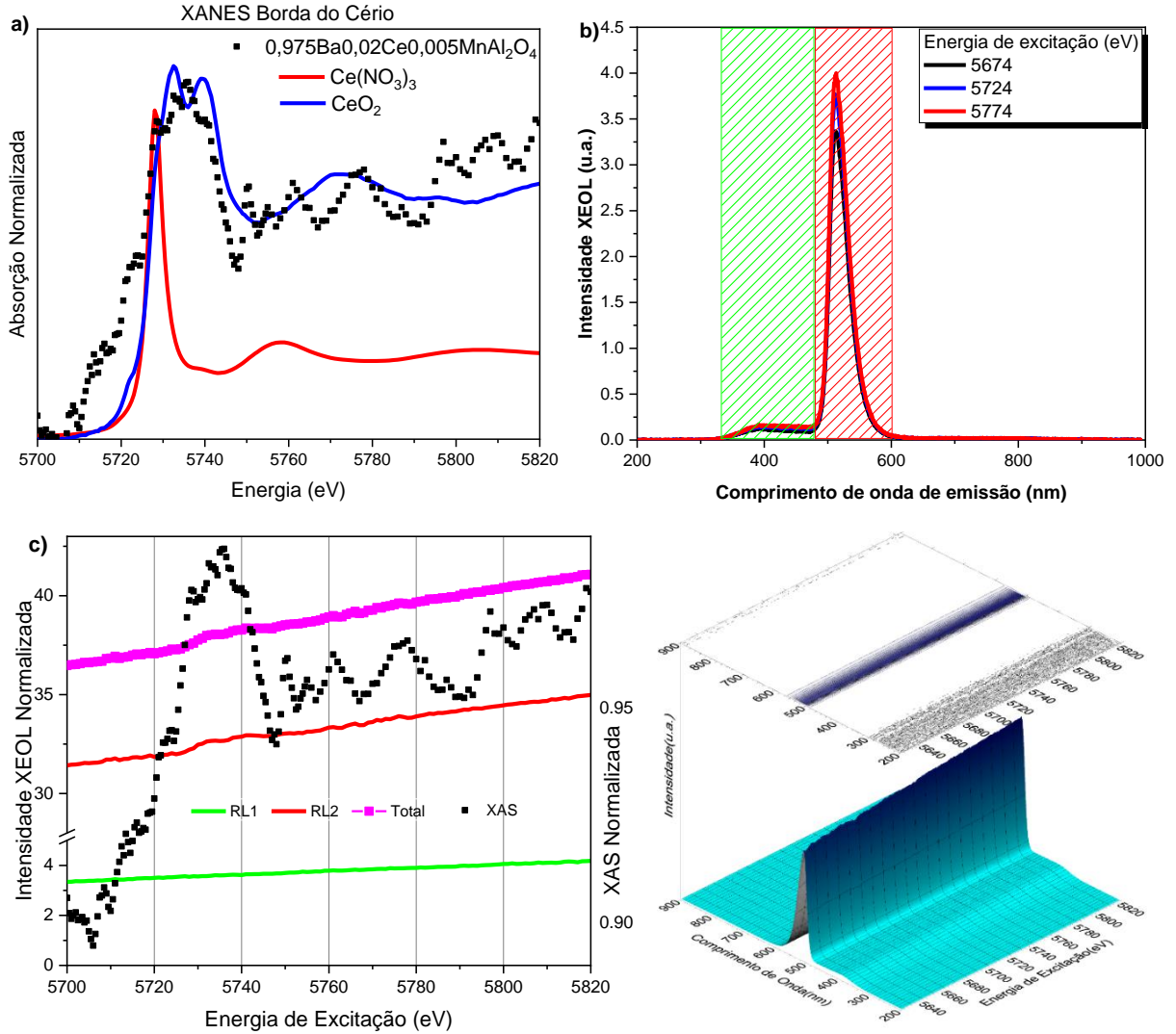


Figura 28: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Manganês

Medidas na borda de absorção do manganês mostram que a qualidade sinal-ruído para a mostra não é boa, o que nos leva ao que já foi discutido anteriormente para a amostra dopada apenas com manganês. Na **Figura 29.a)** sua valência não foi alterada quando a concentração de manganês foi reduzida de 2% para 0,5% na amostra. Esta amostra apresenta os mesmos comportamentos luminescentes tanto para excitação na borda do bário, cério quanto na borda do manganês. Isto vale para a emissão XEOL como também para a excitação XEOL, onde os canais luminescentes apenas aumentam sua intensidade linearmente com a energia de excitação.

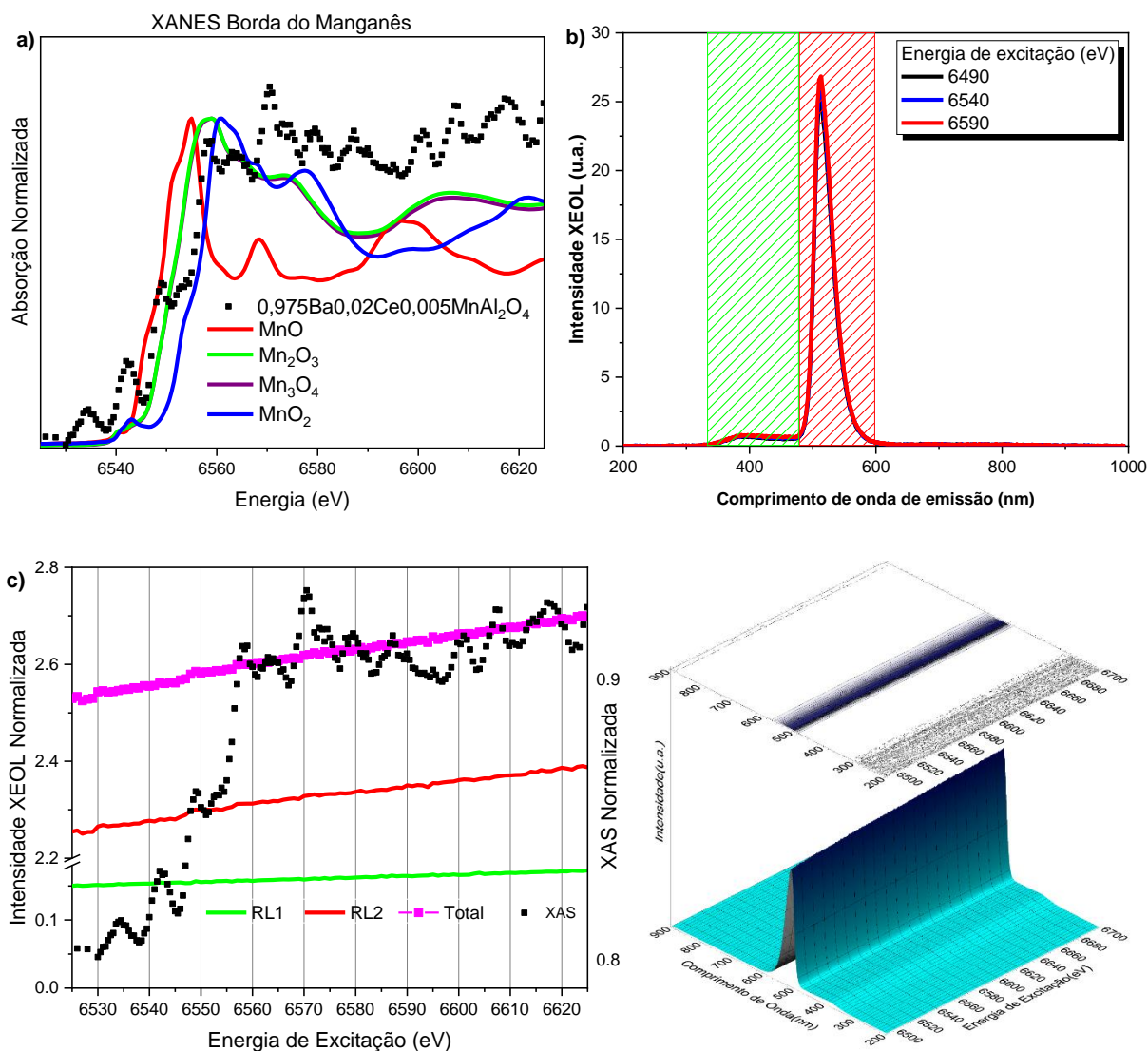


Figura 29: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.



Borda do Bário

O bário se apresenta com oxidação 2+ como já era esperado. No entanto, a luminescência referente ao cério se destaca um pouco mais em comparação a amostra com 0,5% de manganês e continua seguindo o mesmo mecanismo de transferência de energia (b).

É perceptível em (c, d) a presença de dois canais luminescentes onde RL1 tem borda direta e RL2 tem borda invertida o que gerou um XEOL total de borda invertida que está melhor observado no gráfico em 3D.

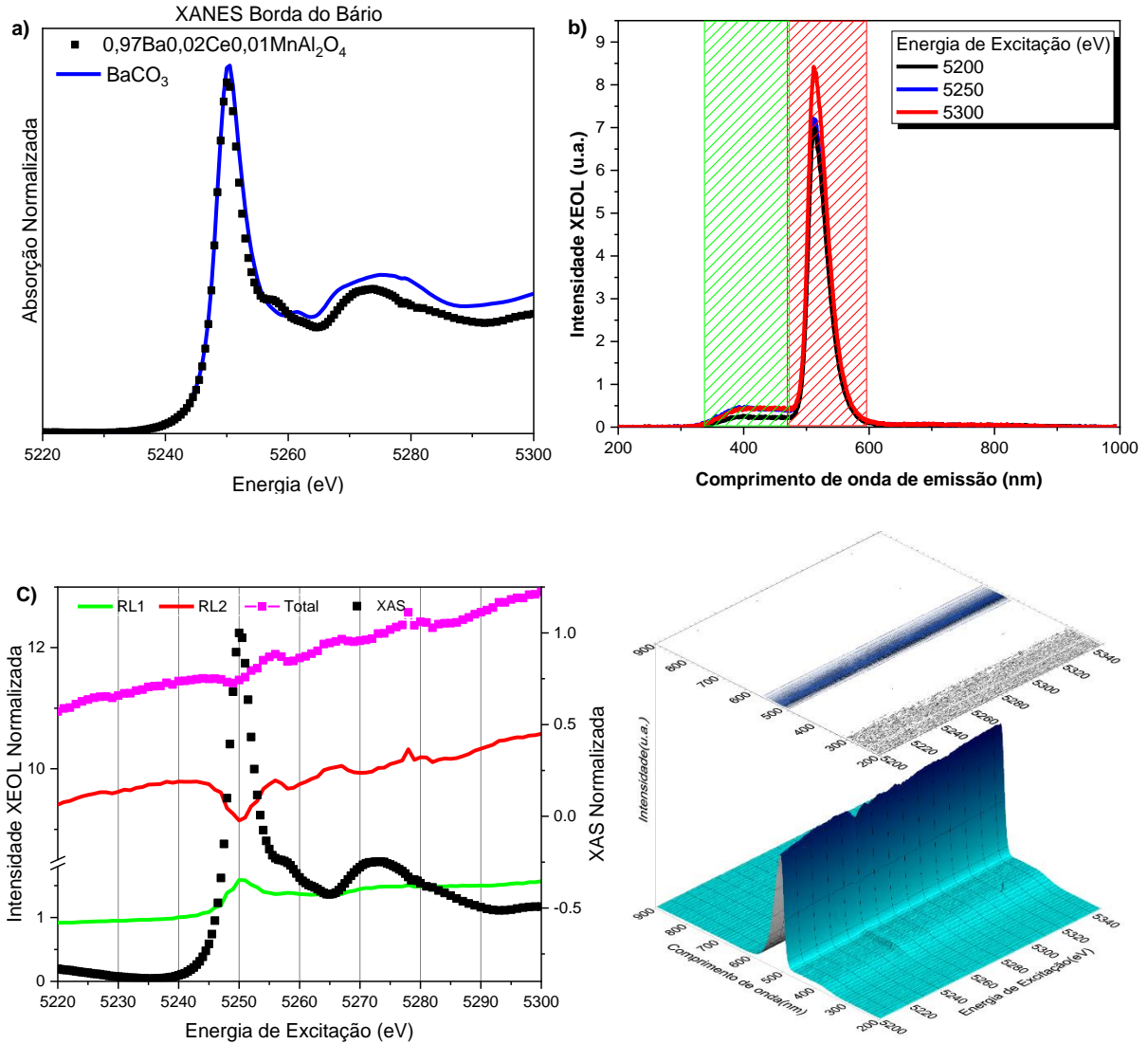


Figura 30: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Cério

Esta amostra quando excitada na borda do cério, apresenta dois estados de oxidação diferentes $3+$ e $4+$ igual as amostras anteriores, sendo que, temos uma quantidade maior de Ce^{4+} do que Ce^{3+} . Seu espectro de emissão XEOL (b) apresenta maior intensidade de emissão para

o cério, principalmente quando a excitação é em sua borda, em comparação a amostra anterior que tem apenas 0,5% de *Mn*. A área XEOL aumenta conforme aumenta a energia dos fótons incidentes, sem nenhum acontecimento na borda de absorção.

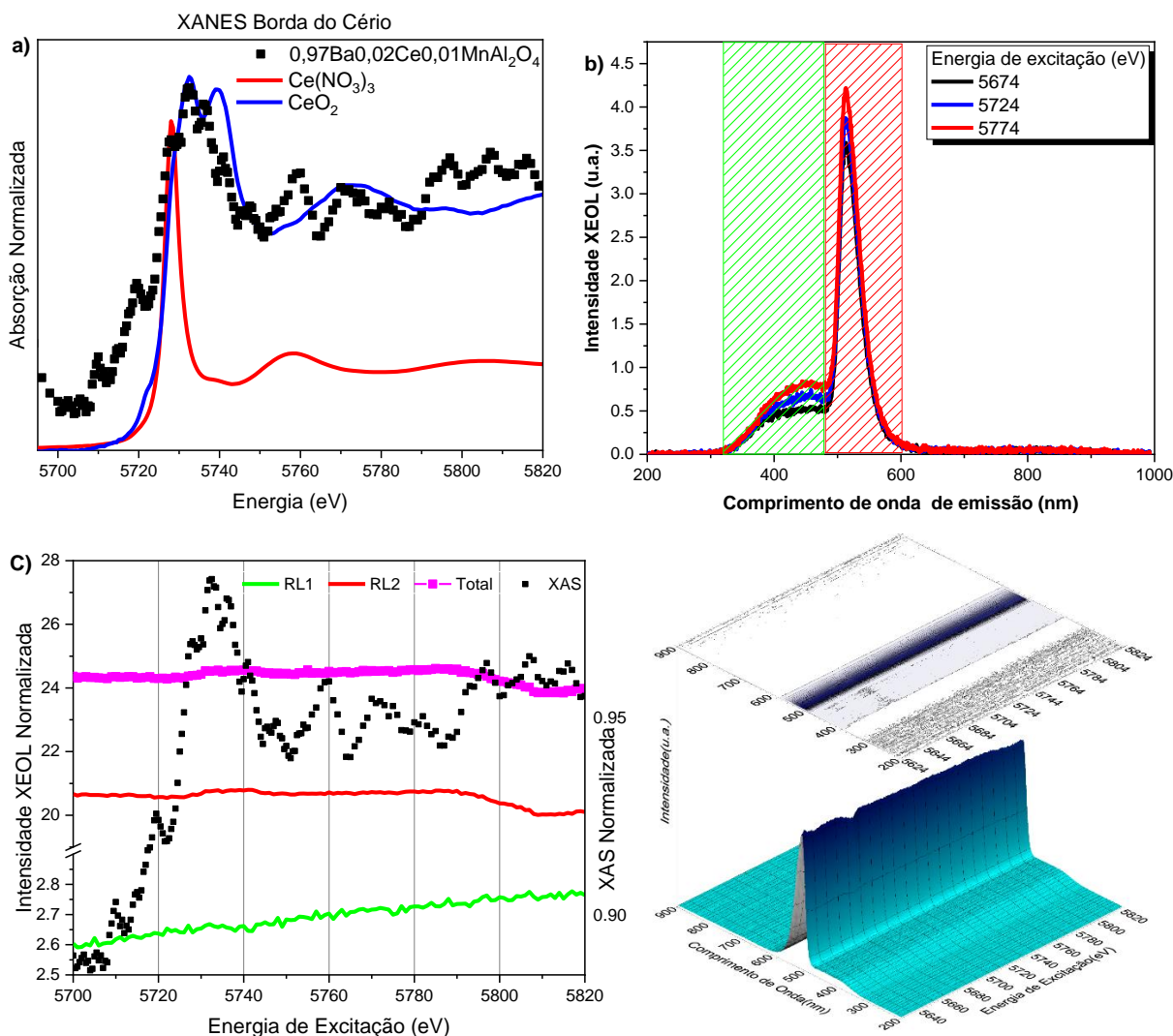


Figura 31: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Manganês

Com uma concentração de 1% de manganês na amostra, foi feita a medida de XANES, obtendo os mesmos resultados da amostra dopada apenas com manganês. Medidas feitas na borda de absorção do manganês suprime a emissão do cério melhorando a intensidade de emissão do manganês em comparação as medidas feitas na borda de absorção do cério. Pois, os íons de Ce^{3+} transferem energia para os íons de Mn^{2+} .

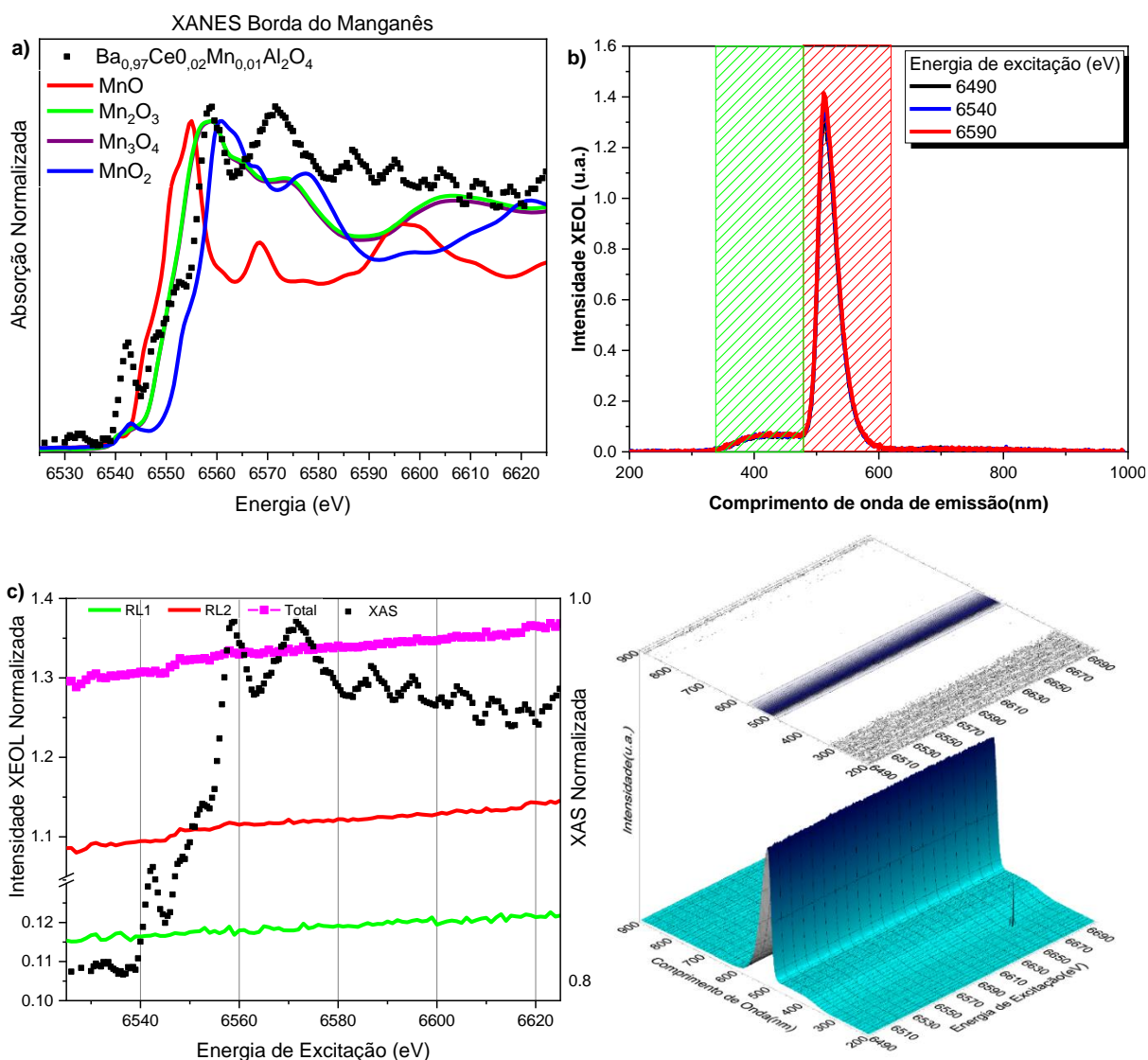


Figura 32: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.



Borda do Bário

O bário da amostra tem valência 2+ que foi confirmado por (a). Quando aumenta a quantidade de manganês na amostra, o mesmo vai diminuindo sua luminescência em comparação ao cério, pois os íons de manganês ficam cada vez mais próximo um do outro impedindo uma melhor eficiência luminescente.

Quando a amostra é excitada na borda do bário, parte da energia é entregue para os íons de bário e parte aos íons de cério que por sua vez emitem luz e também transferem energia para os íons de manganês que tem sua luminescência dominante (b).

A área XEOL tem borda direta em RL1 é indiferente para RL2, tendo assim um XEOL total de borda direta (c, d).

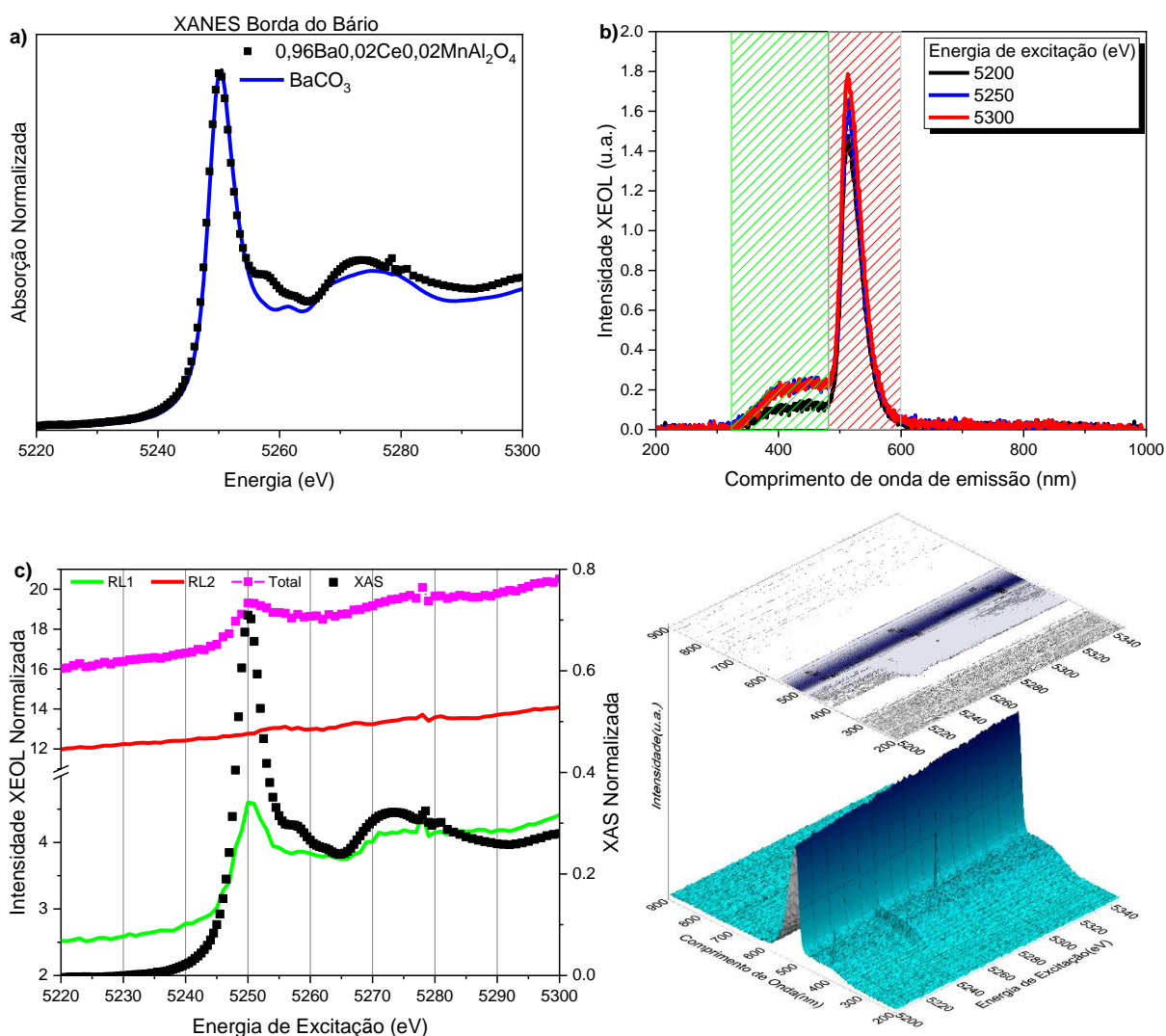


Figura 33: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Cério

O cério se apresenta com estados de oxidação 3+ e em maior quantidade o 4+, sendo que a variação da concentração do co-dopante não influenciou na sua valência como foi visto

em todas as medidas de XANES apresentadas neste trabalho, como mostra a **Figura 34.a)**. No entanto, quando excitado na borda de absorção do cério é observado um aumento na intensidade de emissão do cério em comparação com a intensidade de emissão do manganês, mas não suficiente para ultrapassar sua luminescência (**b**).

A intensidade XEOL aumenta conforme aumenta a energia dos fótons incidentes, se mostrando indiferente na borda de absorção, como mostra as imagens (**c**, **d**).

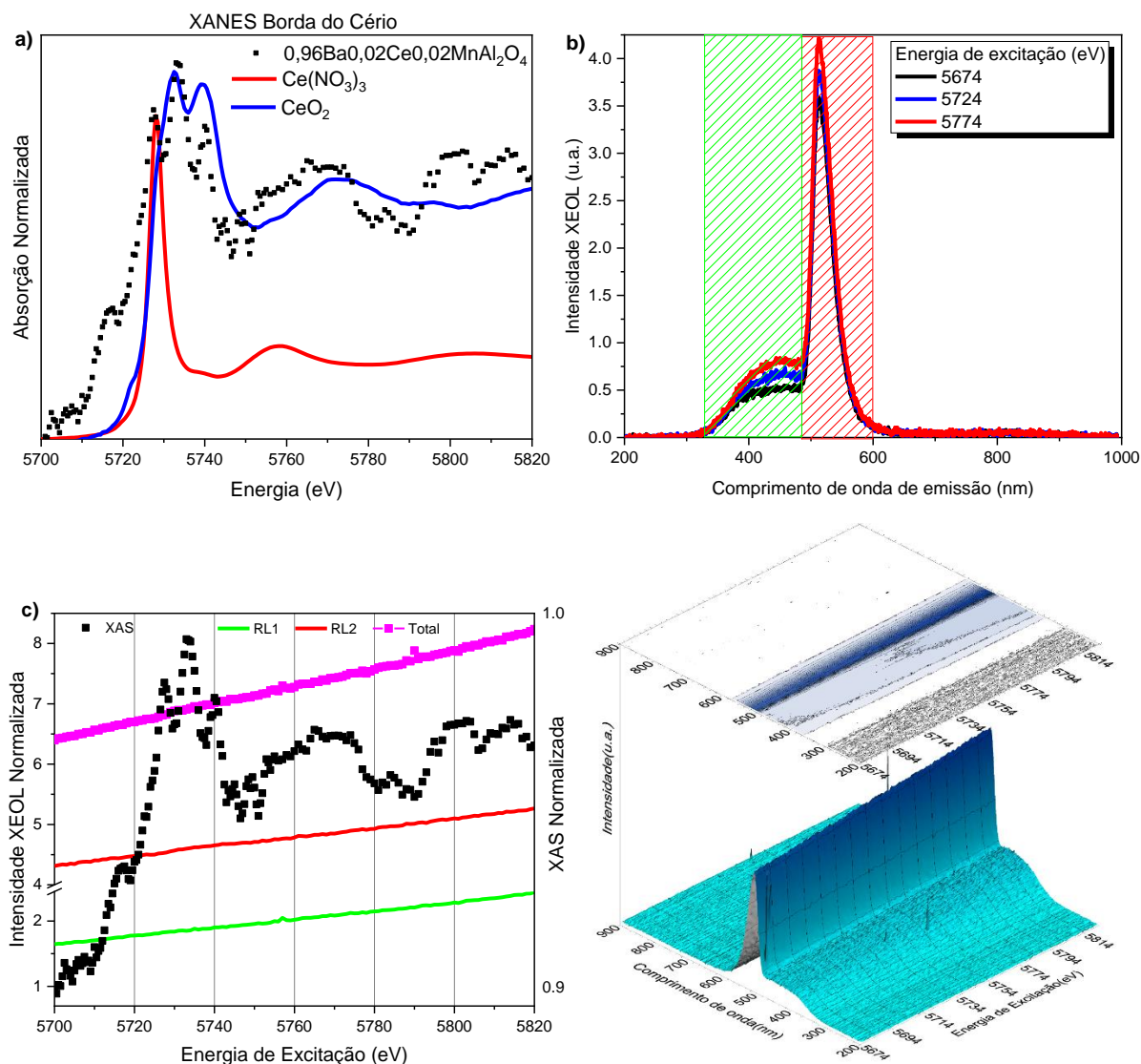


Figura 34: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Borda do Manganês

Em concordância com as medidas anteriores na borda do manganês, esta amostra apresenta uma mistura de valências, Mn^{3+} e Mn^{4+} , com já foi discutido anteriormente e está visível na **Figura 35.a)**. Nesta faixa de energia a emissão do cério diminui em comparação a faixa de energia na borda do cério (**b)**). A intensidade XEOL aumenta conforme a energia dos fótons incidentes cresce para todos os canais de luminescência (RL1, RL2 e Total). Quanto menor for a quantidade de manganês na amostra, melhor será sua intensidade luminescente.

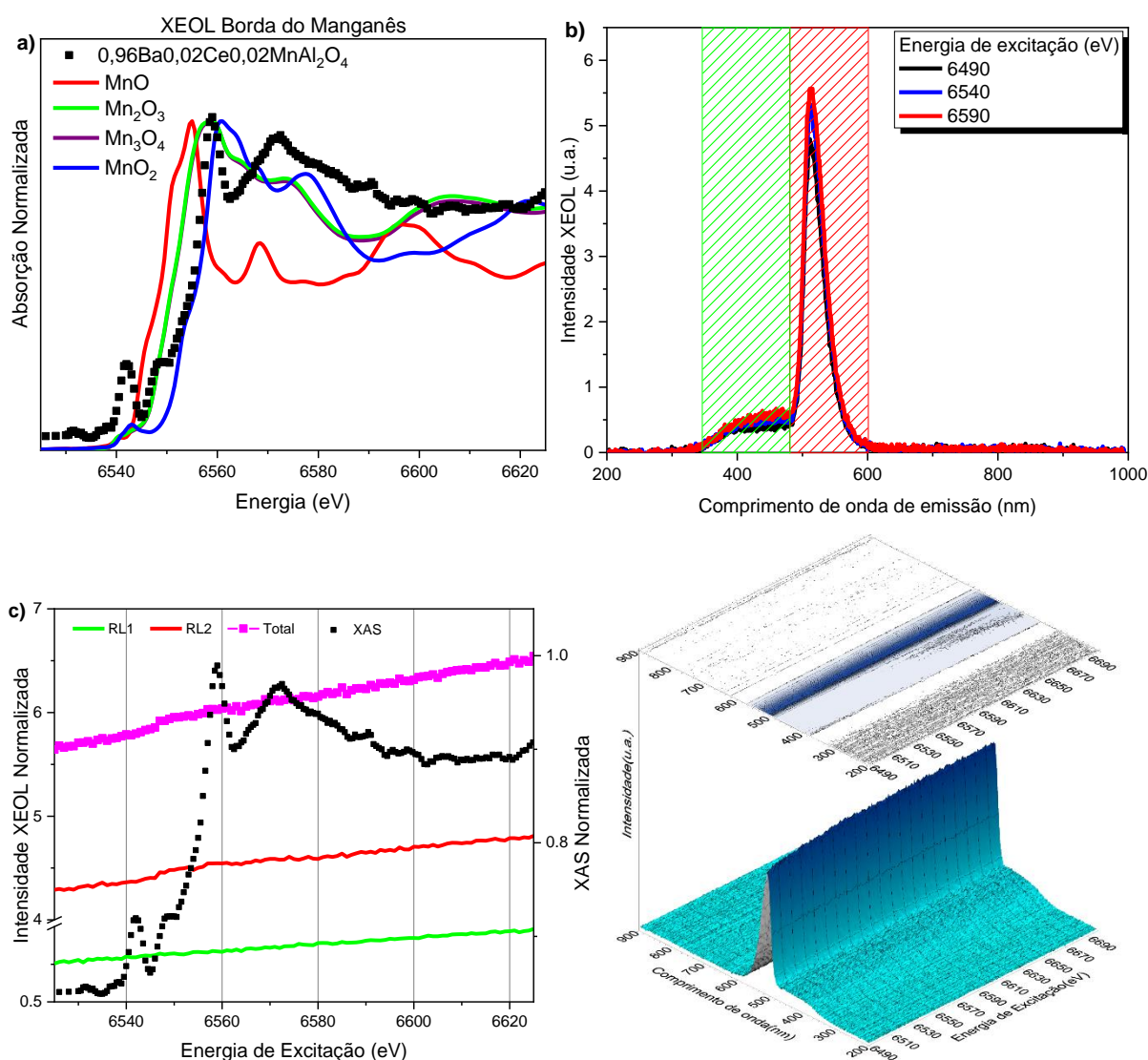


Figura 35: Em a) medida de XANES, b) Espectro de emissão XEOL, em c) temos o XEOL e d) o XEOL em 3D.

Na **Figura 36** temos as comparações em **(a)** entre a amostra não dopada e a amostra dopada com *Ce* na borda do bário e na borda do cério, onde pode ser nitidamente visto a banda de emissão da matriz. Para a amostra dopada com 2%*Ce* quando a excitação é na borda de absorção do *Ba* ocorre um leve deslocamento da emissão referente a matriz mais o *Ce*.

Em **(b,c e d)** temos a comparação da emissão de todas as amostras comprovando que a variação da concentração do co-dopante influencia na intensidade luminescente da matriz e que a amostra dopada com 2%*Ce*0,5%*Mn* é a que tem uma maior quantidade de carga sendo transferida do *Ce* para o *Mn*.

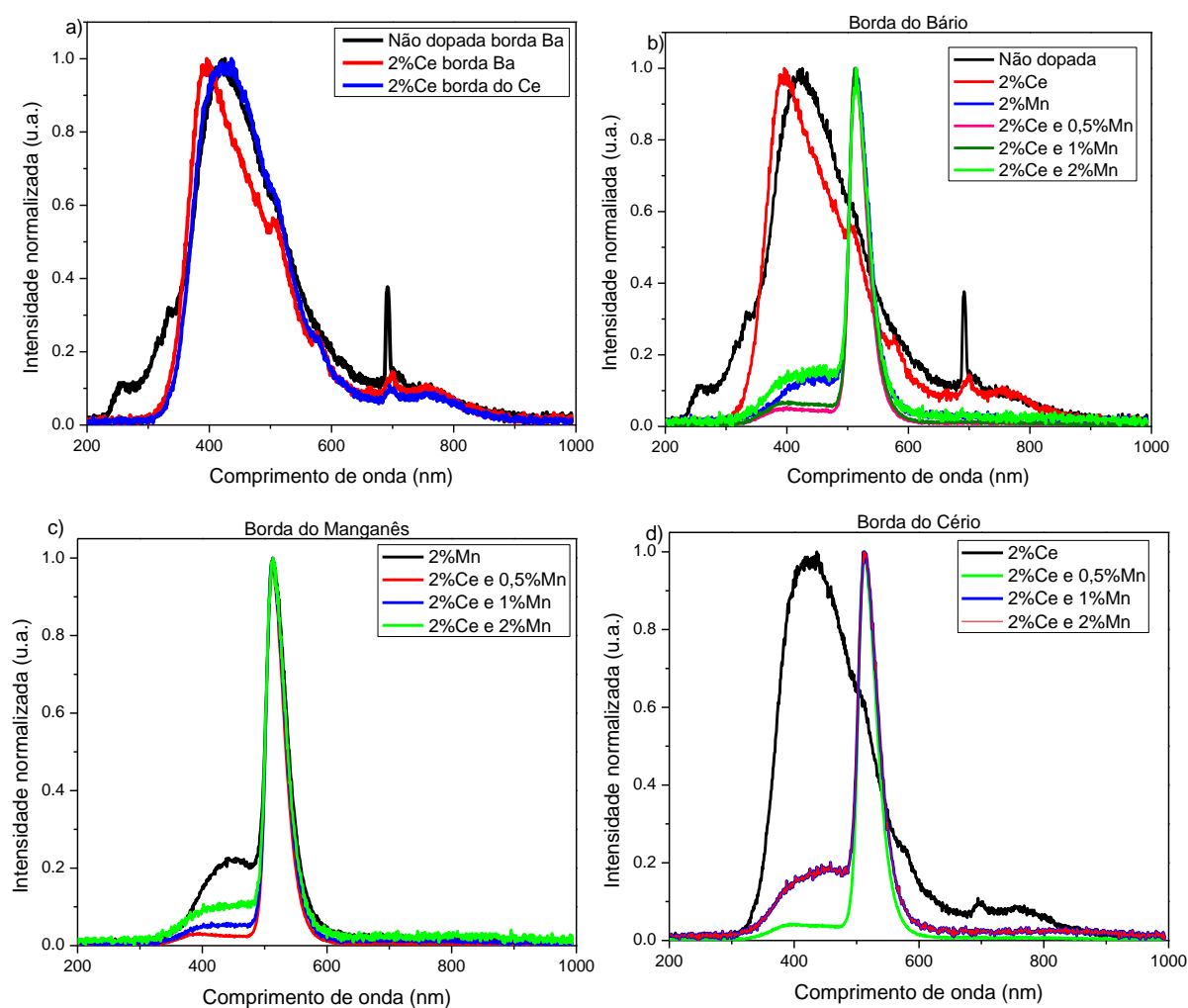


Figura 36: Comparação entre as emissões XEOL das diferentes amostras.

Capítulo 5. Conclusões

O presente trabalho buscou avaliar o método de produção do aluminato de bário na estequiométrica (1:2:4), bem como suas características estruturais e ópticas. Para isto, foram utilizadas algumas técnicas experimentais, como por exemplo, DTA/TG, difração de raios-X, refinamento Rietveld, XANES e XEOL.

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a rota sol gel modificada por PVA mostrou-se eficiente na produção dos pós de $BaAl_2O_4$. A fase única foi encontrada calcinando o xerogel a 1100°C durante 5h. Esta conclusão foi obtida baseando-se nas medidas de difração de raios X, que em conjunto com a técnica de análise térmica foi de extrema importância para a determinação de melhores condições de síntese das amostras.

O refinamento Rietveld nos possibilitou a confirmação das fases cristalinas presentes nas amostras produzidas em diferentes condições de síntese (pH do SOL de partida, tempo e temperatura de calcinação), bem como o cálculo da porcentagem de cada fase presente para cada uma das amostras. Desta forma foi possível determinar qual o melhor pH e qual a melhor condição de tratamento térmico para produzir o aluminato de bário na estequiometria (1:2:4), na menor temperatura possível.

Nos resultados obtidos utilizando as técnicas de XANES e XEOL é possível observar, nas amostras dopadas com Ce, a presença do Ce^{3+} e Ce^{4+} com uma maior quantidade de Ce^{4+} porém a luminescência é na valência 3+. Para as amostras dopadas ou co-dopadas com Mn, temos a presença do Mn^{3+} e Mn^{4+} com apenas emissão luminescente do Mn^{2+} explicado nos resultados.

Na medida de XEOL das amostras que contém Ce são excitadas com raios X em torno da banda L_{III} do Ce (5724 eV), a intensidade das curvas XEOL aumenta com o aumento da energia dos fótons, o mesmo ocorre para as amostras que contem Mn e são excitadas na borda K do Mn (6540 eV). As amostras apresentaram canais diferentes de luminescência onde a depender da amostra podemos ter borda direta e borda invertida na mesma amostra devido o mecanismo de transferência de energia que ocorre entre o Ce^{3+} e o manganês que foi reduzido ao Mn^{2+} .

Nos gráficos de emissão XEOL podemos observar transições características do Ce^{3+} e do Mn^{2+} indicando que nesta valência temos uma melhor luminescência do que o Ce^{4+} , Mn^{3+} e o Mn^{4+} . A intensidade luminescente na região de emissão do manganês aumenta quando diminuimos a quantidade do mesmo na amostra, pois sua luminescência é suprimida quando se apresenta em grandes quantidades. O cério transfere energia para o manganês de forma eficiente e aumenta sua luminescência.

O aluminato de bário não dopado apresentou luminescência, esta luminescência já havia sido relatada, no entanto, um pico estreito com máximo em 700nm é referente a contaminação por cromo que aconteceu durante o processo de síntese.

Referências

- ABRÃO, A.; ENGEL, F. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- ABREU, C. M. **Mecanismos de Emissão Fosforescentes do Composto CdSiO₃**. Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos: caracterização e aplicações**. 2006.
- AIZAWA, H.; KOMURO, S.; KATSUMATA, T.; SATO, S.; MORIKAWA, T. Long afterglow phosphorescent characteristics of BaAl₂O₄:Eu,Dy films. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 179–182, 2006.
- AL-NAHARY, T. T. Synthesis and characterization of metal complexes of Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ru (III), Rh (III) and Pd (II) with derivatives of 1 , 3 , 4-thiadiazole-2 , 5-dithiol as new ligands. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 253–257, 2009.
- ANDRADE, A. B. **MECANISMO DE EMISSÃO LUMINESCENTE DO CINTILADOR BaY₂F₈ DOPADO COM Pr³⁺**. Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- ANDRADE, A. B. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE COMPOSTOS FOSFATO E FLUORETOS MICRO E NANOESTRUTURADOS**. Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- APPENDINO, P. Research on the Most Basic Portion of the System Barium Oxide - Alumina. **Ann. Chem.**, v. 61, p. 8822–830, 1971.
- AYVACIKLI, M.; EGE, A.; CAN, N. Radioluminescence of SrAl₂O₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Sm, Dy) phosphor ceramic. **Optical Materials**, v. 34, n. 1, p. 138–142, 2011.
- BAYAL, N.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 516, p. 27–32, 2012.
- BEZERRA, C. DOS S. **Estudo Estrutural e Óptico do CaF₂, SrF₂ e LiCaAlF₆ Produzidos pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**. Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**.
- BRINKER, C. J., & SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. v. 3
- BUNKER, G. **Intoduction to XAFS - A Practical Guide to x-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. Cambridge University Press, 2010.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. DE S.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por Raios X. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057–1062, 2011.

CHANG, C.; XU, J.; JIANG, L.; MAO, D.; YING, W. Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, n. 2–3, p. 509–513, 2006.

CHERRY, S.; SORENSON, J.; PHELPS, M. **Physics in Nuclear Medicine**. Fourth ed. Philadelphia: Saunders Elsevier, 2012.

CULLITY, B. **Elements of X-ray Diffraction**. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Co. Reading MA**. 2nd. ed. Addison-Wesley Publishing Co. Reading MA, 1978.

Definition of a nanomaterial. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm.

DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 505, n. 1–2, p. 111–117, 2003.

DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: INTERSCIENCE PUBLISHERS, 1968.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction**.

DRAGOMAN, D., DRAGOMAN, M. **Optical Characterization of Solids**. Berlin: Springer-Verlag, 2002.

EBA, R. Characterization of Carbon Nanotubes. *In*: SUZUKI, S. (Ed.). . **Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes**. InTech, 2013. p. 414.

FALLAH, J. EL; BOUJANA, S.; DEXPERT, H.; KIENNEMANN, A.; MAJERUS, J.; TOURET, O.; VILLAIN, F.; NORMAND, F. LE. Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO₂ catalyst monitored by X-ray absorption (fast acquisition mode). **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 21, p. 5522–5533, 1994.

FOX, M. Band theory. *In*: **Optical properties of solids**. Second ed. ed. New york: Oxford University Press., 2003. p. 354–356.

FU, X.; SONG, L.; LI, J. Radiation induced color centers in cerium-doped and cerium-free multicomponent silicate glasses. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 11, p. 1037–1042, 2014.

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. xviii+ 356 pp.

GOMES, M. A.; ANDRADE, A. B.; REZENDE, M. V. DOS S.; VALERIO, M. E. G. Production of Eu-doped BaAl₂O₄ at low temperature via an alternative sol-gel method using PVA as complexing agent. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 102, p. 74–78, mar. 2017.

GRAEF, M. DE; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.

HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. 3rd. ed. New York: Oxford University Press, 2009.

HOLL, C. M.; SMYTH, J. R.; LAUSTSEN, H. M. S.; JACOBSEN, S. D.; DOWNS, R. T. Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of BaCO₃ II. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 27, n. 7, p. 467–473, 2000.

HUANG, S.-Y., VON DER MUEHLL, R., & RAVEZ, J. Phase Transition and Symmetry in Barium Aluminate (BaAl₂O₄). **Ferroelectrics**, v. 159, p. 127–132, 1994.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JESUS, F. A. A. DE; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C.; MACEDO, Z. S. Bismuth germanate films prepared by Pechini method. **Optical Materials**, v. 32, n. 10, p. 1286–1290, 2010.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. v. 3

LI, G.; GENG, D.; SHANG, M.; PENG, C.; CHENG, Z.; LIN, J. Tunable luminescence of Ce³⁺/Mn²⁺-coactivated Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ through energy transfer and modulation of excitation: potential single-phase white/yellow-emitting phosphors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 35, p. 13334, 2011.

LI, G.; LONG, T.; SONG, Y.; GAO, G.; XU, J.; AN, B.; GAN, S.; HONG, G. Preparation and luminescent properties of CaAl₂O₄:Eu³⁺, R⁺ (R=Li, Na, K) phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 22–25, 2010.

LI, Y.; QI, S.; LI, P.; WANG, Z. Research progress of Mn doped phosphors. **RSC Adv.**, v. 7, n. 61, p. 38318–38334, 2017.

LIN, Y.; ZHANG, Z.; TANG, Z.; ZHANG, J.; ZHENG, Z.; LU, X. Characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu₂O₃ and

Dy₂O₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 70, n. 2, p. 156–159, 2001.

LINGANISO, L. Z.; PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; CRONAUER, D. C.; KROPP, A. J.; MARSHALL, C. L. Low-temperature water-gas shift: Doping ceria improves reducibility and mobility of o-bound species and catalyst activity. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 12, p. 1723–1731, 2011.

LIU, L.; SHAM, T.-K.; HAN, W. Investigation on the electronic structure of BN nanosheets synthesized via carbon-substitution reaction: the arrangement of B, N, C and O atoms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6929, 2013.

MACÊDO, M. A. **Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)**, 1998.

MATSUI, K.; ARIMA, M.; KANNO, H. Luminescence of barium aluminate phosphors activated by Eu²⁺ and Dy³⁺. **Optical Materials**, v. 35, n. 11, p. 1947–1951, 2013.

MCKEEVER S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press, 1985.

MELO, S. S. **Síntese De Pigmentos Luminescentes a Base De Aluminato De Bário Via Pva**.

MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ANDRÉS, J.; MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Radioluminescence properties of decaoctahedral BaZrO₃. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 2, p. 118–121, 2011.

NEWVILLE, M. **Fundamentals of XAFS**. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources, 2004.

NOWOTNY, H.; HEGER, G. Structure refinement of strontium nitrate, Sr(NO₃)₂, and barium nitrate, Ba(NO₃)₂. **Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications**, v. 39, p. p952–p956, 1983.

O'MALLEY, S. M.; REVESZ, P.; KAZIMIROV, A.; SIRENKO, A. A. Time-resolved x-ray excited optical luminescence in InGaN/GaN multiple quantum well structures. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 12, 2011.

OVERBURY S, HUNTLY D, MULLINS D, G. G. No Title. **Catal Lett**, v. 51, p. 133, 1998.

OZAWA, T. Thermal analysis — review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 35–42, 2000.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld**.

PERROTTA, A.J.; SMITH, J. V. The crystal structure of BaAl₂O₄. **Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie**, v. 91, p. p85–p87, 1968.

PREDANO, L., & ZAHARESCU, M. **Sol-gel chemistry of transitional metals in aqueous medium**. Nova Science Publishers, 2011.

REZENDE, MARCOS.V.DOS S.; MONTES, PAULO J.R.; VALERIO, M. E. G. X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 1106–1111, 2012.

REZENDE, M. V. DO. S. **PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS ALUMINATOS DE BÁRIO**.

REZENDE, M. V. DO. S.; MONTES, P. J.; VALERIO, M. E. G.; JACKSON, R. A. The optical properties of Eu³⁺ doped BaAl₂O₄: A computational and spectroscopic study. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1434–1439, 2012.

RIBEIRO MONTES, P. J. **Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras**. Universidade Federal de Sergipe, 2009.

ROBINSON, A. HISTORY OF SYNCHROTRON RADIATION. *In: X-ray data booklet*. Third ed. Berkeley. v. 3p. 173.

RODRIGUES, L. C. V; HÖLSÄ, J.; CARVALHO, J. M.; PEDROSO, C. C. S.; LASTUSAARI, M.; FELINTO, M. C. F. C.; WATANABE, S.; BRITO, H. F. Co-dopant influence on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺,R³⁺. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 67–71, 2014.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, p. 55–69, 1993.

ROGALEV, ANDREI; GOULON, J. X-RAY EXCITED OPTICAL LUMINESCENCE SPECTROSCOPIES. *In: Chemical Applications of Synchrotron Radiation:Part II: X-Ray Applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. v. 12p. 707–760.

ROH, H. S.; CHO, I. S.; AN, J. S.; CHO, C. M.; NOH, T. H.; YIM, D. K.; KIM, D. W.; HONG, K. S. Enhanced photoluminescence property of Dy³⁺ co-doped BaAl₂O₄:Eu²⁺ green phosphors. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 443–447, 2012.

RONDA, C. .; JÜSTEL, T.; NIKOL, H. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 669–676, 1998.

RYU, H.; BARTWAL, K. S. Investigations on luminescence characteristics of Eu and Cr codoped BaAl₂O₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 1, p. 186–189, 2008.

RYU, H.; BARTWAL, K. S. Effect of Ti co-doping on photoluminescence characteristics of Eu:BaAl₂O₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 331–334, 2013.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of Advanced ceramic**. first ed. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1989.

SHANG, M.; LI, G.; YANG, D.; KANG, X.; PENG, C.; LIN, J. Luminescence properties of

Mn²⁺-doped Li₂ZnGeO₄ as an efficient green phosphor for field-emission displays with high color purity. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 29, p. 8861, 2012.

SHI, L.; HUANG, Y.; SEO, H. J. Emission red shift and unusual band narrowing of Mn²⁺ in NaCaPO₄ phosphor. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 26, p. 6927–6934, 2010.

SINGH, V.; CHAKRADHAR, R. P. S.; RAO, J. L.; ZHU, J.-J. Studies on red-emitting Cr³⁺ doped barium aluminate phosphor obtained by combustion process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 1, p. 143–148, set. 2008.

STEFANI, R. .; RODRIGUES, L. C. V.; CARVALHO, C. A. A.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. .; LASTUSAARI, M. .; HÖLSÄ, J. . Persistent luminescence of Eu²⁺ and Dy³⁺ doped barium aluminate (BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺) materials. **Optical Materials**, v. 31, n. 12, p. 1815–1818, 2009.

SURIYAMURTHY, N.; PANIGRAHI, B. S. Luminescence of BaAl₂O₄:Mn²⁺,Ce³⁺ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 127, n. 2, p. 483–488, 2007.

TAMATANI, M. Principal phosphor materials and their optical properties, part two. *In*: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H. (Ed.). . **Phosphor Handbook**. 2nd 3d. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. .

TEIXEIRA, V. C. **Síntese e caracterizaçãode cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados, dopados com Ce³⁺, Eu³⁺,Mn²⁺**. Universidade Federal de Sergipe, 2014.

TEIXEIRA, V. C.; MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G. Structural and optical characterizations of Ca₂Al₂SiO₇:Ce³⁺, Mn²⁺ nanoparticles produced via a hybrid route. **Optical Materials**, v. 36, n. 9, p. 1580–1590, 2014.

WAKO, A. H.; DEJENE, F. B.; SWART, H. C. Combustion synthesis, characterization and luminescence properties of barium aluminate phosphor. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 9, p. 806–811, 2014.

WALZ, L.; HEINAU, M.; NICK, B.; CURDA, J. Die kristallstrukturen der erdalkalialuminate Ba₃Al₂O₆ und Ba_{2.33}Ca_{0.67}Al₂O₆ (.ztndb Ba₇Ca₂Al₆O₁₈). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 216, n. 1, p. 105–112, 1994.

WANG, X. J.; JIA, D.; YEN, W. M. Mn²⁺ activated green, yellow, and red long persistent phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 102–103, n. SPEC, p. 34–37, 2003.

WARD, M. J.; REGIER, T. Z.; VOGT, J. M.; GORDON, R. A.; HAN, W.-Q.; SHAM, T. K. Time-resolved X-ray excited optical luminescence using an optical streak camera. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 425, n. 9, p. 92006, 2013.

WIGLUSZ, R. J.; GRZYB, T. Sol–gel synthesis of micro and nanocrystalline BaAl₂O₄:Eu³⁺

powders and their luminescence properties. **Optical Materials**, v. 36, n. 2, p. 539–545, 2013.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method**. Berlin: Springer- Verlag, 2006.

WINNISCHOFER H, DE ARAÚJO M, JÚNIOR L, N. J. Simulação de monte carlo no ensino de luminescência e cinética de decaimento de estados excitados. **Quimica Nova**, v. 33, n. issue 1, p. 225–228, 2010.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: INTERSCIENCE PUBLISHERS, 1965. v. 148

YOSHIHIKO MURAYAMA, NOBUYOSHI TAKEUCHI, Y. A. T. **Phosphorescent phosphor.**, 1995.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence**. Chichester: John Wiley & Sons, 2011.